Synthesen
der
α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure
und
Methyl-Vinaconsäure.

Ein Beitrag
zur Constitution der Vinaconsäure.

INAUGURAL-DISSERTATION
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG
ZUR ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RICHARD MARBURG
aus Brooklyn U. S. A.

STRASSBURG,
Universitäts-Buchdruckerei von J. H. Ed. Heitz
(Heitz & Mündel)
1887.

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Strassburg auf Anregung des Herrn Professor Dr. R. Fittig ausgeführt.

Ich ergreife die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer für den Rath und Beistand, den er mir in so reichem Masse zu Theil werden liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Als Friedrich Roeder[1] auf Veranlassung von Professor Fittig Aethylenbromid auf Natriummalonsäureaether einwirken liess, in der Absicht, eine allgemein anwendbare Methode zu erlangen, nach welcher Lactone und Lactonsäuren von gegebener Constitution gewonnen werden könnten, zeigte sich bei der näheren Untersuchung des Reactionsproductes, dass die Einwirkung in anderer als der erwarteten Weise verlaufen sein musste. Das schön krystallisirte Reactionsproduct erwiess sich gemäss der Zusammensetzung seiner Salze als eine zweibasische Säure, welche sich nach ihrer Bildungsweise am einfachsten auffassen liess als eine Vinylmalonsäure

$$CH_2 : CH - CH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

mit welcher Auffassungsweise auch ihr chemisches Verhalten, namentlich ihr leichter Uebergang in Bromaethylmalonsäure und die isomere Butyrolactoncarbonsäure im besten Einklang stand. Um nun einen genaueren Einblick in den Verlauf dieser interessanten Reaction

---

[1] Berichte XVI, 372.

zu gewinnen und so die Frage nach der Constitution der Vinaconsäure zu entscheiden, erschien es erforderlich, das Studium der Reaction auszudehnen, einerseits auf die Homologen des Malonsäureaethers, anderseits auf diejenigen des Aethylenbromids. Es warf sich nämlich zunächst die Frage auf, ob das im Natriummalonsäureaether noch disponible zweite durch Alkyle austauschbare Wasserstoffatom bei der Reaction irgend welche Rolle spiele und ob in Folge dessen vielleicht, bei Ersetzung desselben durch ein Alkoholradical, der Verlauf der Reaction ein anderer sein werde. Ferner war die Entscheidung der Frage von Interesse, welches Bromatom bei Anwendung der Homologen des Aethylenbromids zunächst mit dem Natriummalonsäureaether in Reaction trete und nach welcher Richtung hin in diesem Falle die Bromwasserstoffabspaltung aus dem ursprünglich gebildeten gebromten Ester vor sich gehe. Ich unternahm daher, direct im Anschluss an die Roedersche Arbeit, auf Anregung von Professor Fittig, die folgenden Untersuchungen.

Der erste Theil ist dem Studium der Reaction gewidmet, welche stattfindet zwischen Natrium-Isobernsteinsäureaether und Aethylenbromid, im zweiten Theil dagegen habe ich den Verlauf der Reaction verfolgt, welche eintritt bei der Einwirkung von Natriummalonsäureaether auf Propylenbromid.

ERSTER THEIL.

Ueber die Einwirkung von Natrium-Isobernsteinsäureaether auf Aethylenbromid.

Es wurde anfangs genau nach dem von Roeder[1] beschriebenen Verfahren gearbeitet, ohne dass es mir jedoch gelungen wäre, bei der Reaction eine einigermassen befriedigende Ausbeute zu erzielen.

Die besten Resultate erhielt ich bei Einhaltung der folgenden Bedingungen. Ein Atomgewicht Natrium wurde in seiner zwölffachen Gewichtsmenge absolutem Alcohol gelöst und zu der noch warmen Lösung ein Molekulargewicht Isobernsteinsäureaether zufliessen lassen. Die so erhaltene klare Flüssigkeit, aus welcher sich, auch beim Abkühlen auf 0°, keine feste Natriumverbindung abscheidet, wurde zunächst auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt und alsdann, nach dem Abkühlen, Aethylenbromid (1 Mol.) in geringem Ueberschuss zugefügt. Beim Erhitzen der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit im siedenden Wasserbad beginnt alsbald die Abscheidung von Bromnatrium. Nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen ist die Umsetzung vollendet, das abgeschiedene Bromnatrium hat eine völlig krystalline Beschaffenheit angenommen, während die überstehende Flüssigkeit neutral reagirt. Es wurde nunmehr der Alcohol im Wasserbad möglichst voll-

[1] Dissertation, Strassburg 1883. Annalen 227, 13.

ständig abdestillirt und das Reactionsproduct mit soviel Wasser versetzt, dass sich das Bromnatrium klar auflöste. Der abgeschiedene schwach gelb gefärbte Ester wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether erschöpft. Zur Verseifung des erhaltenen Productes, fand auch ich es am vortheilhaftesten, dasselbe in siedendes ziemlich concentrirtes Barytwasser (1 : 4) langsam eintropfen zu lassen. Nach 2-3 stündigem Erhitzen ist der anfangs auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Ester vollständig verschwunden und die Verseifung als beendet anzusehen. Es scheidet sich dabei eine beträchtliche Menge eines weissen krystallinen Baryumsalzes ab, dessen Quantität sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehrt und welches nichts anderes ist als isobernsteinsaures Baryum.[1] Dasselbe wurde durch Fil-

---

[1] Die Angabe V. v. Richters (Zeitschr. f. Chemie IV, 452), welcher dasselbe als ein amorphes, sehr leicht lösliches Salz beschreibt, möchte ich hierdurch berichtigen. Meine aus Brompropionsäure in grosser Quantität dargestellte Isobernsteinsäure schmolz scharf bei 133°, also einige Grade höher als V. v. Richter angibt. Kocht man die wässrige Lösung derselben mit $BaCO_3$, so beginnt, sobald die Neutralisation nahezu vollendet ist, die Abscheidung eines krystallinen sehr schwer löslichen Salzes. Die durch Kochen des Niederschlages mit sehr viel Wasser erhaltene klare Lösung scheidet beim Eindampfen, in dem Masse als das Lösungsmittel verdunstet, das isobernsteinsaure Baryum wieder in krystallinen Krusten ab, welche unter der Loupe aus lauter kleinen sehr glänzenden flachen Prismen bestehen. Das Salz enthält 1 1/2 Moleküle Wasser, welches erst bei 160° vollständig weggeht.

I. 0,4854 lufttrocknes Salz verlor weder über H_2SO_4 noch bei 100° an Gewicht, bei 160° um 0,0437 gr und lieferte 0,4047 $BaSO_4$.

II. 0,3305 gr verloren bei 160° um 0,0312 gr und gaben 0,2752 $BaSO_4$.

	gefunden		berechnet für $C_4H_4BaO_4 + 1\,1/2\,H_2O$
	I.	II.	
Ba	49,02	48,96	48,93
$1\,1/2\,H_2O$	9,00	9,44	9,64

tration von der Flüssigkeit getrennt und, nach dem Auflösen in verdünnter Salzsäure, oftmals mit Aether ausgezogen. Die so erhaltene Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether constant bei 133° und glich in ihrem Aussehen genau der Isobernsteinsäure, mit welcher sie durch eine Analyse identificirt wurde.

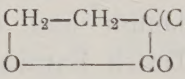
0,2960 bei 100° getrocknete Substanz lieferten 0,44295 CO_2 und 0,1400 H_2O

gefunden	berechnet für $C_4H_6O_4$
C 40,77	40,68
H 5,25	5,09

Das vom abgeschiedenen isobernsteinsauren Baryum durch Filtration getrennte Verseifungsproduct wurde zunächst durch Einleiten von Kohlensäure vom überschüssigen Baryt befreit und alsdann nach abermaligem Filtriren eingedampft und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Durch Extraction mit Aether konnte der Flüssigkeit nunmehr ein schwach gelb gefärbtes Oel entzogen werden, welches über Schwefelsäure alsbald krystallinisch erstarrte. Das im Vacuum möglichst von Feuchtigkeit befreite Product wurde zur Entfernung von beigemengter Isobernsteinsäure mit kaltem, wasserfreiem Chloroform aufgenommen, wobei der bei weitem grössere Theil leicht in Lösung ging, während die in kaltem Chloroform unlösliche Isobernsteinsäure zurückblieb. Die nach Wiederholung dieser Trennungsmethode erhaltene Chloroformlösung wurde bis zur beginnenden Trübung mit wasserfreiem Schwefelkohlenstoff versetzt. Beim langsamen Verdunsten scheidet sich dann die neue Säure in schönen oft centimetergrossen, flachen Prismen aus, welche nach nochmaligem Umkrystallisiren constant bei 98° schmolzen.

Die Ausbeute an reiner Säure ist auch unter Einhaltung der obigen Bedingungen keine sehr befriedigende; sie beläuft sich im günstigsten Falle auf etwa 10% der Theorie. Trotz vielfacher unter verschiedenen Bedingungen angestellter Versuche, gelang es mir nicht, eine höhere Ausbeute zu erzielen. Bemerkenswerth ist, dass sich bei der Reaktion grosse Mengen von Vinylbromid bilden, welches in Folge seines niederen Siedepunktes zum grössten Theil durch den Kühler entweicht, zum Theil jedoch auch neben etwas unverändertem Aethylenbromid mit dem Alcohol übergeht, wenn man diesen vom Reactionsproduct abdestillirt. Ich werde später noch auf diese Thatsache zurückkommen.

α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure.



Die nach dem beschriebenen Verfahren dargestellte Säure schmilzt constant bei 98° und zersetzt sich bei ca. 140° unter Kohlensäureabspaltung. Eine Verbrennung ergab die empirische Formel $C_6 H_8 O_4$.

0,2167 bei 80° getrocknete Substanz lieferte 0,3957 CO_2 und 0,1172 H_2O

gefunden	berechnet für $C_6H_8O_4$
C 49,79	50,00
H 6,00	5,55

Die Säure löst sich ungefähr in ihrer halben Gewichtsmenge Wasser und krystallisirt daraus beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum in lang-prismatischen Individuen, welche sich oft zu büschelförmigen Aggregaten vereinigen. Ihre Messung

verdanke ich der Güte des Hrn. Dr. Liweh (Zeitschr. f. Kryst. XII, 2).

« Krystallsystem : Monosymetrisch.

$a : b : c = 1{,}7354 : 1 : 1{,}1688$

$\beta = 87° 8'$

Die wasserklaren Krystalle zeigen die Combination $P\infty$ (011), ∞P (110).

Es wurde gemessen

	beobachtet	berechnet
$(110) : (1\bar{1}0)$	= *120° 3′	—
$(011) : (01\bar{1})$	= *81° 10′	—
$(011) : (110)$	= *48° 5′	—
$(01\bar{1}) : (110)$	= 49° 45′	49° 52′»

Wie die Analyse zeigte, sind die Krystalle ebenfalls wasserfrei.

0,2245 gr verloren über Schwefelsäure nicht an Gewicht und gaben 0,4089 CO_2 und 0,1117 H_2O

	gefunden	berechnet für $C_6H_8O_4$
C	49,68	50,00
H	5,53	5,55

Aus Aether, worin die Säure sehr leicht löslich ist, krystallisirt dieselbe in Formen von ganz ähnlichem Habitus, desgleichen aus einem Gemisch von Chloroform und Benzol. In heissem Chloroform, Aether und Alcohol löst sich die Säure besonders leicht auf, weit schwerer in warmem Benzol, fast unlöslich ist sie in kaltem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Aus einem nicht ganz wasserfreien Gemisch von Chloroform und Schwefelkohlenstoff scheidet sich die Säure häufig oelförmig ab und ist es daher wesentlich, dass man bei der Reinigung derselben ganz wasserfreie Materialien anwendet.

Zur Characterisirung der Säure einiges über ihr Verhalten gegen Metallsalzlösungen. Die mit Ammoniak neutralisirte concentrirte wässerige Lösung wird nicht gefällt durch Quecksilberchlorid, salpetersaures Queck-

silberoxydul, essigsaures Blei und essigsaures Kupfer; Eisenchlorid erzeugt ebenfalls anfangs keine Fällung, beim längeren Stehen bedecken sich jedoch die Wandungen des Proberohres mit kleinen goldglänzenden rhomboëderähnlichen Krystallen. Die concentrirte Lösung des oxysauren Baryums gibt keine Fällungen mit Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, essigsaurem Blei und essigsaurem Kupfer; salpetersaures Quecksilberoxydul gibt einen anfangs voluminösen, später krystallinisch werdenden weissen Niederschlag.

Die Säure konnte gemäss ihrer empirischen Zusammensetzung und ihrer Bildung aus Malonsäure sowohl eine zweibasische Säure sein als auch eine Lactonsäure. Die Untersuchung ihrer Salze hat die Frage dahin entschieden, dass sie als eine Lactonsäure aufzufassen ist.

Lactonsaure Salze.

Salze α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure.

Silbersalz $C_6H_7AgO_4$

Die mit Ammoniak in der Kälte neutralisirte wässrige Lösung der Säure liefert auf Zusatz von Silbernitrat einen ziemlich voluminösen Niederschlag, welcher sich leicht aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt. Man erhält so das Salz in sehr glänzenden, unregelmässig gruppirten, spiessigen Krystallen, welche sehr lichtbeständig sind.

I. 0,2738 gr bei 100° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen im Tiegel 0,1175 gr Ag.

II. 0,2439 gr lieferten nach dem Trocknen bei 100° — 0,2570 CO_2 und 0,0595 H_2O

	gefunden		berechnet für $C_6H_7AgO_4$
	I.	II.	
C	—	28,74	28,68
H	—	2,71	2,79
Ag	42,92	—	43,03

Calciumsalz $(C_6H_7O_4)_2Ca$

Die in der Kälte mit kohlensaurem Calcium neutralisirte wässrige Lösung der Säure wurde im Vacuum verdunstet. Das in Wasser sehr leicht lösliche Salz scheidet sich dabei in körnig krystallinen Krusten aus. Bei 100° zusetzt sich das Salz langsam, ist jedoch etwas beständiger als das entsprechende Baryumsalz.

0,4101 gr lufttrocknes Salz lieferten 0,16956 $CaSO_4$

gefunden	berechnet für $(C_6H_7O_4)_2Ca$
Ca 12,16	12,27

Baryumsalz $(C_6H_7O_4)_2Ba$

Das Salz wurde erhalten durch vorsichtiges Neutralisiren der Säure in der Kälte mit kohlensaurem Baryum und Verdampfen der Lösung im Vacuum. Das in Wasser ausserordentlich leicht lösliche Salz erstarrt dabei schliesslich zu einer weissen krystallinen Masse, die jedoch stets durch das Salz der Oxysäure verunreinigt ist, so dass bei einer direct ausgeführten Analyse der Baryumgehalt bei weitem zu hoch gefunden wurde. Zur Befreiung von oxysaurem Salz krystallisirt man mehrmals aus Alkohol um, worin sich das lactonsaure Baryum, besonders in der Wärme, leicht löst, während das Salz der Oxysäure darin fast unlöslich ist. Beim Verdunsten des Alcohols über Schwefelsäure bleibt das lactonsaure Baryum dann als ein krystallines Pulver zurück. Beim längeren Erhitzen auf 100° zersetzt es sich ziemlich vollständig. Zur Analyse wurde das Salz im Vacuum getrocknet.

0,2747 gr lieferten 0,15244 $BaSO_4$

gefunden	berechnet für $(C_6H_7O_4)_2Ba$
Ba 32,62	32,39

Oxysaure Salze.

Salze der α-Methyl γ-Oxyaethylmalonsäure.

Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_5$

Versetzt man die wässrige Lösung des oxysauren Baryumsalzes in der Kälte mit Silbernitrat, so erhält man einen amorphen, sehr lichtempfindlichen Niederschlag. Weit beständiger ist das krystalline Salz, welches in gelinder Wärme durch salpetersaures Silber ausgefällt wird.

Das abgesaugte, mit kaltem Wasser ausgewaschene Salz wurde zur Analyse verwandt. In heissem Wasser löst es sich nur sehr schwer und unter bedeutender Zersetzung.

0,2489 bei 75° getrocknetes Salz lieferten, im Luftstrom verbrannt, 0,1759 CO_2 und 0,0487 H_2O und hinterliessen 0,1424 Ag

	gefunden	berechnet für $C_6H_8Ag_2O_5$
C	19,27	19,15
H	2,17	2,13
Ag	57,21	57,45

Calciumsalz $C_6H_8CaO_5$

Die durch Kochen der Säure mit Kalkmilch und Ausfällen des überschüssigen Kalks mit Kohlensäure erhaltene Lösung, liess sich auf ein ganz kleines Volumen eindampfen, ohne dass Abscheidung eines Salzes erfolgte. Beim Erkalten erstarrte die Masse gummiartig. Sie löste sich in wenig kaltem Wasser langsam wieder zu einer klaren Flüssigkeit, welche sich beim Erhitzen plötzlich trübte und nunmehr beim Stehen, ohne weiteres Verdunsten der Lösung ein krystallines wasserfreies Salz abschied, welches lufttrocken analysirt wurde.

Das ausgeschiedene Salz löst sich nur bei langem Stehen mit viel kaltem Wasser, in heissem ist es fast unlöslich.

0,2694 gr lufttrocknes Salz gaben 0,18276 $CaSO_4$

gefunden		berechnet für $C_6H_8CaO_5$
Ca	19,95	20,00

Baryumsalz $C_6H_8BaO_5 + 3H_2O$

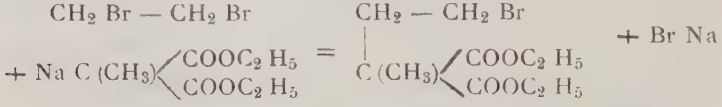
Die Säure wurde mit überschüssigem Baryt gekocht und letzterer durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt. Aus der bis zur beginnenden Krystallausscheidung eingedampften Flüssigkeit schied sich das Baryumsalz beim Erkalten in characteristischen strahlig gruppirten, verfilzten Nädelchen ab. oder in dünnen Blättchen von perlmutterartigem Glanz.

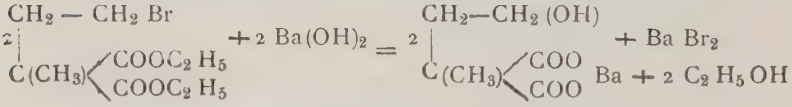
0,3207 lufttrocknes Salz verloren bei 150° 0,049 H_2O und lieferten 0,2133 $BaSO_4$

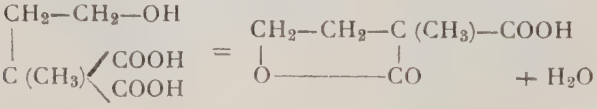
gefunden		berechnet für $C_6H_8BaO_5 + 3H_2O$
Ba	39,11	39,03
$3H_2O$	15,28	15,39

Aus der Untersuchung der Salze ergibt sich demnach mit Sicherheit, dass wir es nicht mit einer zweibasischen Säure zu thun haben, sondern mit einer Lactonsäure. Besonders deutlich ist dies aus den Silbersalzen ersichtlich. Eine zweibasische Säure $C_6H_8O_4$ müsste bei der Fällung des mit Barythydrat erhaltenen Baryumsalzes mit Silbernitrat ein neutrales Silbersalz geben von der Zusammensetzung $C_6H_6Ag_2O_4$. während in unserem Falle ein Salz von der Zusammensetzung $C_6H_8Ag_2O_5$ erhalten wurde. Dass letzteres nicht etwa als ein wasserhaltiges Salz aufgefasst werden kann. geht daraus hervor, dass die mit Ammoniak neutralisirte Säure mit Silbernitrat ein Salz von der Zusammensetzung $C_6H_7AgO_4$ liefert. Eine zweibasische

Säure müsste in diesem Falle ebenfalls das oben erwähnte neutrale Salz liefern, während der Lactonring durch verdünntes Ammoniak nicht gesprengt wird. Die Constitution der Lactonsäure ergibt sich direct aus ihrer Bildungsweise. Das ursprüngliche Reactionsproduct ist ein gebromter Ester, welcher beim Verseifen mit Barythydrat das Baryumsalz einer γ-Oxysäure liefert, die in freiem Zustande unter Wasserabspaltung in eine Lactonsäure übergeht:







Verhalten der α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure bei der trocknen Destillation.

Erhitzt man die α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure vorsichtig in einem Fractionirkölbchen, so beginnt dieselbe bei etwa 140° sich zu zersetzen unter lebhafter Kohlensäurentwicklung. Sobald das Aufschäumen etwas nachgelassen hatte, wurde das Product der Destillation unterworfen. Fast die ganze Flüssigkeit ging zwischen 195 und 210° über und hinterliess nur Spuren eines kohligen Rückstandes. Das schwach sauer reagirende Destillat wurde mit einigen Tropfen Sodalösung in der Kälte neutralisirt und alsdann, nach dem Verdünnen

mit Aether, wieder von der wässrigen Schicht getrennt. Bei der Destillation wurde das nunmehr vollkommen neutral reagirende Product zunächst durch schwaches Erhitzen von beigemengtem Aether und Spuren von Feuchtigkeit befreit; das Thermometer stieg alsdann direct auf 199° und bei 201° war bereits Alles überdestillirt. Zur Entfernung der letzten Spuren von Feuchtigkeit wurde mit einigen Körnchen frisch geglühtem kohlensaurem Kalium entwässert, worauf das Product einen scharfen Siedepunkt hatte; das ganz in Dampf befindliche Thermometer zeigte 201°.[1]

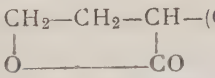
Wie die Analyse ergab, ist das Product aus der α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure durch einfache Kohlensäureabspaltung entstanden.

0,2502 gr lieferten 0,5511 CO_2 und 0,1829 H_2O

	gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C	60,07	60,00
H	8,12	8,00

Die Ausbeute an Destillationsproduct, welches sich bei der weiteren Untersuchung als ein neues Lacton herausstellte, ist eine quantitative. Es wurden erhalten aus 9,3 gr Lactonsäure 5,45 gr Lacton von fast constantem Siedepunct, also nahezu 85% der theoretischen Ausbeute, nach zweimaliger Destillation.

α-Methyl-Butyrolacton.



Das Lacton bildet eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem würzigem Geruch und

[1] Alle meine Siedepunktsangaben sind bezogen auf Anilin 184°,5.

brennend scharfem Geschmack. Es siedet bei 201°. In einer Kältemischung von — 18° war es nicht zum Erstarren zu bringen. Das specifische Gewicht wurde bei 0° und bei 17° Cels. bestimmt und gab, auf Wasser von 4° bezogen, die Werthe

$$d\,\tfrac{0}{4} = 1.0768,\quad d\,\tfrac{17}{4} = 1.0622.$$

Mit Wasser mischt es sich in jedem Verhältniss und bleibt die Lösung auch beim Erwärmen vollständig klar; selbst nach längerem Stehen reagirt dieselbe noch vollkommen neutral. Durch Zusatz von kohlensaurem Kalium wird das Lacton aus seiner wässrigen Lösung als Oel wieder abgeschieden. Es verhält sich also in jeder Beziehung wie die meisten bis jetzt dargestellten Lactone. Sein Siedepunkt ist ein auffallend niedriger, in sofern als es niedriger siedet als das Butyrolacton, dessen Siedepunkt nach den Beobachtungen von Chanlaroff[1] und Ennes[2] bei 202-203° liegt. Wir haben also hier die auffallende Erscheinung, dass durch Einführung einer Methylgruppe der Siedepunkt einer Verbindung erniedrigt wird. Die Regelmässigkeit im Siedepunkt ist übrigens eine vollständige, wenn man folgende Zusammenstellung betrachtet.

α-Methyl Butyrolacton Sp. 201°	}	Diff. 14°
α-Aethyl Butyrolacton 215°	}	
Valerolacton Sp. 206	}	Diff. 14°
Caprolacton 220	}	

Das α-Methyl-Butyrolacton ist das nächst niedere Homologe zu dem von Chanlaroff[3] aus Aethylacetes-

---

[1] Dissertation Strassburg 1883, p. 15.
[2] Annalen 227, 24 Anm.
[3] Loc. cit. p. 26.

sigaether und Aethylenchlorhydrin gewonnenen α-Aethyl-Butyrolacton. Es zeigt mit diesem eine grosse Aehnlichkeit, insofern als es ebenfalls, ganz im Gegensatz zu den übrigen Lactonen, beim Kochen mit Basen gut krystallisirende oxysaure Salze liefert.

Salze der α-Methyl γ-Oxybuttersäure.

Calciumsalz $(C_5 H_9 O_3)_2 Ca$.

Das Lacton wurde mit Kalkmilch gekocht, der überschüssige Kalk durch Einleiten von Kohlensäure ausgefällt und filtrirt. Beim Eindampfen schied sich das Salz in schönen seidenglänzenden rosettenförmig gruppirten Nadeln aus, welche in heissem Wasser etwas leichter löslich sind als in kaltem. Lässt man die Lösung im Vacuum verdunsten, so erhält man das Salz in ebenfalls sehr characteristischen kuglichen Aggregaten, welche aus lauter strahlig gruppirten, seidenglänzenden Nädelchen zusammengesetzt sind. Das Salz löst sich in etwa 3 Theilen kaltem Wasser, in Alcohol ist es unlöslich.

0,2603 gr lufttrockene Substanz verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0,1291 Ca SO_4

gefunden	berechnet für $(C_5H_9O_3)_2$ Ca
Ca 14,59	14,60

Baryumsalz $(C_5 H_9 O_3)_2 Ba$

Es wurde in analoger Weise wie das Calciumsalz mit Barytwasser erhalten. Nach dem Eindampfen der Flüssigkeit auf ein kleines Volumen wurde dieselbe zur Krystallisation ins Vacuum gebracht. Beim längeren Stehen schied sich daraus das Baryumsalz in strahlig

gruppirten kurzen Nadeln ab oder auch in flachen wasserhellen Prismen. Das Salz löst sich ungefähr in seinem gleichen Gewichte Wasser.

0,2461 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0,1541 Ba SO_4

	gefunden	berechnet für $(C_5H_9O_3)_2$ Ba
Ba	36,82	36,93

Silbersalz $C_5 H_9 Ag O_3$

Die gesättigte Lösung des Calciumsalzes liefert mit Silbernitrat einen voluminösen, sehr lichtempfindlichen Niederschlag, welcher sich in wenig warmem Wasser sehr leicht auflöst, bei längerem Erhitzen im siedenden Wasserbad jedoch ziemlich starke Zersetzung erleidet. Aus heiss gesättigter Lösung krystallisirt das Salz als ein voluminöser Krystallflaum, bestehend aus lauter feinen glänzenden Nädelchen. In trocknem Zustande ist das Salz etwas beständiger als in feuchtem. Es ist auch in kaltem Wasser leicht löslich. Zur Analyse wurde das krystallisirte Salz gut abgesaugt und im Vacuum getrocknet.

I. 0,1678 gr lieferten bei der Verbrennung im Luftstrom 0,1607 CO_2, 0,0589 H_2O, 0,0800 Ag.

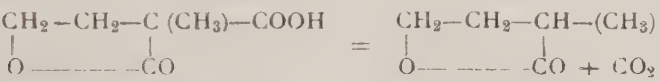
II. 0,0995 gr gaben beim Glühen im Tiegel 0,0478 Ag

	gefunden		berechnet für $C_5H_9Ag\ O_3$
	I.	II.	
C	26,12	—	26,66
H	3,90	—	4,00
Ag	47,68	48,04	48,00

Die α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure verhält sich daher bei der Destillation genau so, wie die beiden bisher untersuchten, sich von der Malonsäure herleitenden Lactonsäuren, nämlich die Rœdersche Butyro-

lactoncarbonsäure[1] und die Hyelt'sche Valerolactoncarbonsäure.[2] Es bildet sich unter Kohlensäureabspaltung ausschliesslich Lacton und keine, oder nur Spuren einer damit isomeren Säure, im Gegensatz zu den in letzter Zeit im hiesigen Laboratorium untersuchten, von der Bernsteinsäure sich ableitenden und aus ihr durch Condensation mit Aldehyden der Fettreihe erhaltenen, Lactonsäuren. Letztere liefern fast ausschliesslich einbasische ungesättigte Säuren und tritt Lacton nur in ganz untergeordneter Weise auf. Es gehören hierher die Hexylparaconsäure[3], die Isopropylparaconsäure[4] und die Aethylparaconsäure.[5 6]

Die Constitution meines Lactons ergibt sich direct aus seiner Bildung aus α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure.



[1] Annalen 227, 22.
[2] Annalen 216, 56.
[3] Schneegans, Dissertation 1884.
[4] Zanner, Dissertation 1885.
[5] Delisle, Dissertation 1885.
[6] Genau so verhält sich die von Jayne untersuchte Phenylparaconsäure (Annalen 216, 114). Eine Ausnahme macht die Terebinsäure, aus welcher Bredt (Ann. 200, 260) nur 19,5 proc. Brenzterebinsäure und 80,5 proc. Isocaprolacton erhielt. Dieses Verhalten erklärt sich jedoch daraus, dass, wie Geisler (Ann. 208, 43) beobachtete, die Brenzterebinsäure sich sehr leicht in das entsprechende Lacton umlagert.

ZWEITER THEIL.

Ueber die Einwirkung von Natrium-Malonsäureaether auf Propylenbromid.

Es wurde im Wesentlichen nach der Vorschrift gearbeitet, welche Roeder zur Darstellung der Vinaconsäure empfiehlt. Als Endprodukt erhält man, wie ich im Voraus bemerken will, eine Säure, welche sich ihrem ganzen Verhalten nach als eine der Vinaconsäure homologe Säure erweist und welche ich daher als Methyl-Vinaconsäure bezeichnen werde. Bei der Darstellung der Vinaconsäure und meiner neuen Säure hatte ich jedoch vielfach Gelegenheit, zu beobachten, dass bei gewissen, oft geringen Aenderungen der Versuchsbedingungen die Ausbeute recht erheblich schwanken kann. Vermischt man ein Molekulargewicht Malonsäureaether mit einem Atomgewicht Natrium, gelöst in der fünfzehnfachen Menge absoluten Alcohols, so erfolgt, wie Roeder angibt, alsbald die Abscheidung von festem Natrium-Malonsäureaether. Lässt man die so erhaltene feste Natriumverbindung einige Zeit stehen, so löst sich dieselbe wieder in ihrer Mutterlauge auf. Worauf diese Erscheinung beruht, habe ich nicht weiter untersucht. Wartet man aber mit dem Zusatz des Aethylenbromids bis zur theilweisen oder gar vollstän-

digen Wiederauflösung, so ist die Ausbeute an Vinaconsäure in allen Fällen eine nur sehr geringe und übersteigt selten 5-6 proc. der Theorie. Aeusserlich gibt sich der ungünstige Verlauf der Reaction schon dadurch kund, dass sich das beim Erhitzen ausscheidende Bromnatrium nur schlecht absetzt und die Flüssigkeit selbst nach 60-70 stündigem Erhitzen noch alkalisch reagirt. Am günstigsten fand ich die Ausbeute bei möglichst raschem Verlauf der Reaction, welche in folgender Weise geleitet wurde. Die Lösung des Natriums (1 Atomgewicht) in zwölf Theilen absolutem Alcohol wurde noch vor dem vollständigen Erkalten zum Malonsäureaether (1 Moleculargew.) zugefügt. Es erfolgt alsbald unter Erwärmung die Bildung der krystallinen Natriumverbindung, zu welcher, sobald sie sich möglichst vollständig ausgeschieden hatte, sofort das Athylenbromid (1 Moleculargew.) unter tüchtigem Umschütteln zugesetzt wurde. Die Natriumverbindung löste sich dabei leicht klar auf. Es wurde nun direct im siedenden Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, wobei alsbald eine ziemlich lebhafte Reaction vor sich ging und das Bromnatrium sich in krystallinischem Zustande abschied. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen reagirte die Flüssigkeit neutral und war die Reaction daher bereits beendet, während Roeder, wie er angibt, stets 25-30 Stunden erhitzen musste. Im Uebrigen wurde das Product genau nach den Angaben von Roeder weiter behandelt. Ich erhielt so aus 80 gr. Malonsäureaether etwa 17 gr. reine Vinaconsäure, was 26 proc. der theoretischen Ausbeute entspricht.

Es ist bemerkenswerth, dass bei der Darstellung der homologen Methyl-Vinaconsäure die Ausbeute eine weit geringere ist. Es wurden bei genauer Einhaltung der erwähnten Versuchsbedingungen nie mehr als

8 proc. der theoretischen Menge an reiner Säure erhalten. Diese schlechte Ausbeute ist recht wohl erklärlich, wenn man in Betracht zieht, dass sich aus dem Propylenbromid eine äusserst erhebliche Quantität gebromtes Propylen bildet, von welchem ich etwa 75 proc. der theoretischen Menge isoliren konnte. Das gebromte Propylen aber ist, wie ich gezeigt habe, an der Reaction selbst nicht betheiligt, sondern nur als ein Zersetzungsproduct des Propylenbromids zu betrachten, welches so zum grössten Theil der Reaction entzogen wird. Alle Versuche, meine neue Säure durch Einwirkung von Natriummalonsäureaether auf Brompropylen zu erhalten, schlugen fehl.

Die Einwirkung des Propylenbromids (1 Mol) auf Natriummalonsäureaether (1 Mol) verlief weit weniger lebhaft als die des Aethylenbromids, im Uebrigen aber in genau der gleichen Weise. Nach etwa zehnstündigem Erhitzen war die Reaction beendet. Beim Abdestilliren des Alcohols gingen gleichzeitig mit etwas unverändertem Propylenbromid grosse Quantitäten von gebromtem Propylen über, welches sich durch Zusatz von Wasser leicht aus dem Destillate abscheiden liess. Das mit Wasser sorgfältig gewaschene und mit Chlorcalcium getrocknete Product siedete zum grössten Theile zwischen 53 und 58°. Es bildete eine die Augen stark zu Thränen reizende Flüssigkeit und war, wie sich zeigte, ein durch fractionirte Destillation nicht zu trennendes Gemenge der beiden isomeren gebromten Propylene. Eine Brombestimmung nach Carius gab folgende Werthe:

0,6850 gr Substanz lieferten 1,0701 Ag Br

gefunden	berechnet für C_3H_5Br
Br 66,47	66,12

Dass wirklich ein Gemenge beider Brompropylene vorlag, wurde dadurch sicher nachgewiesen, dass ich das Product mit in Eiswasser gesättigter Bromwasserstofflösung unter häufigem Umschütteln etwa eine Woche lang stehen liess. Bei der Destillation des erst mit Wasser gewaschenen und dann mit Chlorcalcium getrockneten Productes, ging etwa die Hälfte bei 58-62° über, war also unverändertes α Brompropylen, die andere Hälfte siedete bei 112-118°, war also Acetondibromid, welches sich durch Bromwasserstoffaddition aus dem β Brompropylen gebildet hatte.

Das vom Alcohol und gebromten Propylen befreite Reactionsproduct wurde mit soviel Wasser versetzt, dass sich das Bromnatrium klar auflöste. Der sich abscheidende bräunlich gefärbte Ester wurde von der wässrigen Flüssigkeit getrennt und letztere durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether erschöpft. Bei der Destillation siedete fast die ganze Flüssigkeitsmenge bei 190-210°. Wie eine Prüfung mit Natriumamalgam ergab, enthielt der Ester nur Spuren von Brom, wie dies auch Roeder bei seinem Reactionsproduct beobachtete. Da Roeder die Vermuthung ausgesprochen hatte, dass sich der Ester bei der Destillation zersetze[1], unterwarf ich eine Portion meines Reactionsproductes der fractionirten Destillation im Vacuum, ohne jedoch zu einem anderen Resultate zu gelangen. Der Ester enthielt auch in diesem Falle nur Spuren von Brom, wohl herrührend von etwas beigemengtem Propylenbromid. Da ausserdem bei der Destillation keine Bromwasserstoffentwickelung zu beobachten war, so ist wohl als erwiesen anzunehmen, dass die Reactionsproducte von Natriummalonsäureaether auf Aethylen- und Pro-

[1] Dissertation, p. 9.

pylenbromid keine gebromten Ester sind, dass vielmehr direct die Ester der neuen Säuren gebildet werden und die Bromwasserstoffabspaltung schon bei der Reaction selbst stattfindet. Die Bromwasserstoffabspaltung lässt sich leicht erklären, wenn man in Betracht zieht, dass neben Natriummalonsäureaether gleichzeitig Natriumaethylat in der alcoholischen Lösung enthalten sein muss, was nach allen Erfahrungen über den Gleichgewichtszustand in Lösung befindlicher Salze wohl sicher anzunehmen ist. Es würde dann das Natriumaethylat auf den ursprünglich gebildeten Brompropylmalonsäureaether entweder einwirken unter Bildung einer Natriumverbindung, welche dann unter Abspaltung von Bromnatrium den Ester einer Trimethylenverbindung liefern würde.

$$CH_3{-}CH\,Br{-}CH_2{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa$$

$$= CH_3{-}CH\,Br{-}CH_2{-}CNa\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH$$

$$CH_3{-}CH\,Br{-}CH_2{-}CNa\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} =$$

$$CH_3{-}CH\begin{matrix}\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + BrNa$$

Oder aber das Natriumaethylat würde, in analoger Weise wie auf das Propylenbromid, direct auf den gebromten Ester unter Bromwasserstoffabspaltung einwirken.

$$CH_3{-}CH\,Br{-}CH_2{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5ONa$$

$$= CH_3{-}CH : CH{-}CH\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + C_2H_5OH + BrNa$$

Letztere Auffassungsweise wird allerdings durch den verschiedenen Verlauf der Reaction mit Isobernsteinsäureaether weniger wahrscheinlich gemacht, worauf ich

später noch zurückkommen werde. Da der Siedepunkt meines Esters offenbar nicht wesentlich höher lag als der des Malonsäureaethers und er ausserdem, wie sich herausstellte, in dem Gemisch an Quantität gegen letzteren bei weitem zurückstand, schien es nicht angebracht, ihn durch fractionirte Destillation zu reinigen. Ich zog es daher vor, ebenso wie Roeder, den rohen Ester direct zu verseifen. Derselbe wurde zu diesem Zwecke langsam in eine siedende ziemlich concentrirte Barytlösung (1 : 4) einfliessen lassen. Es begann alsbald die Ausscheidung eines körnig krystallinen Salzes, welches sich im Verlaufe der Verseifung in grosser Menge bildete. Nach zwei- bis dreistündigem Kochen war der Anfangs auf der Oberfläche der Barytlösung schwimmende Ester vollkommen verschwunden und die Verseifung daher als beendet zu betrachten. Es wird heiss filtrirt und die auf dem Filter bleibende Salzmasse mit heissem Wasser gut ausgewaschen. Als letztere mit verdünnter Salzsäure aufgenommen wurde, konnte der salzsauren Lösung durch Extraction mit Aether nur reine Malonsäure entzogen werden. Dieselbe krystallisirte aus Aether in Blättchen von rhombischem Querschnitt und zeigte auch bezüglich ihrer Löslichkeit und ihres Schmelzpunktes genaue Uebereinstimmung mit reiner aus Chloressigsäure gewonnener Malonsäure. Der Schmelzpunkt der Malonsäure liegt, meiner Erfahrung gemäss, etwas höher als bisher angegeben worden ist, nämlich bei 135°.

Die neue Säure war daher vollkommen im Filtrat vom malonsauren Baryum zu suchen. Zur Gewinnung derselben wurde zunächst Kohlensäure eingeleitet, die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit alsdann eingedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und oftmals mit Aether extrahirt. Das so erhaltene Pruduct erstarrte im Vacuum zu einer krystallinen,

schwach gelb gefärbten, meist stark hygroskopischen Masse. Zur Befreiung von beimengter Malonsäure wurde dieselbe mit heissem Chloroform aufgenommen, worin sich die neue Säure leicht auflöst, während die Malonsäure ungelöst zurückbleibt. Versetzt man die so erhaltene Lösung mit dem gleichen Volumen wasserfreiem Benzol, so krystallisirt beim langsamen Verdunsten die Säure aus. Sie wird durch Absaugen, Auswaschen mit kaltem Benzol und Abpressen von beigemengtem Oel befreit und schiesslich noch zwei bis dreimal aus heissem Benzol umkrystallisirt. Aus verdünnter Lösung erhält man die Säure alsdann in flaumigen seidenglänzenden Nädelchen, aus concentrirter in ziemlich harten krystallinen Krusten. Zur vollständigen Reinigung verwandelt man sie in das später beschriebene saure Baryumsalz, macht sie daraus mit Salzsäure wieder frei und extrahirt sie mit Aether.

Methyl-Vinaconsäure.

$$CH_3{-}CH : CH{-}CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}CH_3{-}CH\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Die Säure schmilzt bei 113°,5 und zersetzt sich, bei etwa 140° anfangend, unter Kohlensäureentwicklung. In heissem Chloroform ist sie sehr leicht löslich, weit leichter als die Vinaconsäure. Heisses Benzol ist ebenfalls ein gutes Lösungsmittel für die Säure, in kaltem ist sie fast unlöslich. In Alcohol und in Aether ist sie leicht löslich, in der Wärme sowohl wie in der Kälte. Nur aus Wasser krystallisirt die Säure in einigermassen gut ausgebildeten Krystallen. Dasselbe löst in der Kälte etwa sein gleiches Gewicht an Säure; beim Verdunsten der Lösung im Vacuum erhält man sie in grossen,

flachprismatischen wasserfreien Krystallen, welche oft parallel mit einander verwachsen sind. In kaltem Ligroïn und Schwefelkohlenstoff ist die Säure unlöslich. Eine Verbrennung der bei 100° getrockneten Säure ergab folgende Werthe:

0,2698 gr lieferten 0,4950 CO_2 und 0,1354 H_2O

	gefunden	berechnet für $C_6 H_8 O_4$
C	50,04	50,00
H	5,58	5,55

Durch die Untersuchung der Salze musste nun zunächst die Frage entschieden werden, ob die Säure eine Lactonsäure oder eine damit isomere zweibasische Säure war. Eine Lactonsäure musste mit Basen die Salze der entsprechenden Oxysäure geben; im andern Falle musste man neutrale Salze von der Zusammensetzung $C_6 H_6 M_2 O_4$ erhalten.

Salze der Methylvinaconsäure.

Die Säure bildet wie die Vinaconsäure zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, von der Zusammensetzung $C_6 H_7 MO_4$ und $C_6 H_6 M_2 O_4$.

a) Saure Salze.

Baryumsalz $(C_6 H_7 O_4)_2 Ba + 3 H_2O$.

Dieses für die Säure sehr characteristische Salz, zeichnet sich wie das analoge vinaconsaure Salz, durch eine hohe Krystallisationsfähigkeit aus. Man erhält dasselbe indem man die Methylvinaconsäure in der Kälte mit der abgewogenen Menge kohlensaurem Baryt sättigt. Aus der eingedampften filtrirten Lösung scheidet sich dann das Salz beim Erkalten direct ab. Es bildet harte flache Prismen oder Täfelchen, welche sich halbkugel-

förmig gruppiren. Das Salz löst sich in zwei bis drei Theilen heissem Wasser, schwieriger in kaltem. Beim Verdunsten im Vacuum erhält man es in Krystallen vom gleichen Habitus und Krystallwassergehalt wie aus heiss gesättigter Lösung.

I. 0,2462 gr lufttrocknes Salz, aus heisser Lösung krystallisirt, verloren bei 100° — 0,0271 H_2O und gaben 0,1200 Ba SO_4

II. 0,2526 gr. luftrocknes Salz, im Vacuum krystallisirt, verloren bei 100° — 0,0291 H_2O und gaben 0,1234 Ba SO_4

	gefunden		berechnet für $(C_6H_7O_4)_2$ Ba + 3 H_2 O
	I.	II.	
Ba	28,66	28,73	28,72
3 H_2O	11,01	11,51	11,32

Bei 120° zersetzt sich das Salz langsam.

Silbersalz, C_6 H_7 Ag O_4

Aus der mit Silbernitrat versetzten Lösung des Baryumsalzes krystallisirt, meistens erst nach mehrstündigem Stehen, das Silbersalz direct sehr schön aus. Es bildet büschelförmig gruppirte, kurze, stark glänzende Prismen. Ein misslicher Umstand zur Beschaffung des analysenreinen Materiales ist der, dass das Silbersalz in Wasser nicht viel schwerer löslich ist als das salpetersaure Baryum, so dass letzteres oft gleichzeitig mit ihm auskrystallisirt. Die glasglänzenden durchsichtigen Octaeder des salpetersauren Baryums sind alsdann manchmal direct auf die diamantglänzenden undurchsichtigen Prismen des Silbersalzes aufgewachsen. Zum grössten Theile kann man die Salze leicht durch Auslesen trennen und erhält alsdann bei nochmaligem Umkrystallisiren das Silbersalz rein. Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung im Vacuum wurde das Salz in besonders gut ausgebildeten Krystallen erhalten, deren Messung ich der Güte des Hrn. Dr. Linck verdanke

(Zeitschr. f. Kryst. XII, 4). «Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}023 : 1 : 0{,}7540$$
$$\beta = 79^\circ\ 36'$$

Beobachtete Formen: ∞P (110), $\infty P 2$ (120), $P\infty$ (011).

Das primäre Prisma herrscht vor, das Prisma $\infty P 2$ ist nur schmal ausgebildet. Die Prismenflächen sind vertical gestreift, daher die Reflexe nicht immer gut. Die Krystalle sind bis ca. 2 mm. lang und 1 mm. dick. Sie sind vollkommen spaltbar nach oP (001). Die gemessenen und berechneten Winkel sind folgende:

	gemessen:	berechnet:
$(110) : (1\bar{1}0)$	$= *89^\circ\ 40'$	—
$(110) : (011)$	$= *58^\circ\ 5'$	—
$(011) : (0\bar{1}1)$	$= *74^\circ\ 2'$	—
$(\bar{1}10) : (011)$	$= 70^\circ\ 11'$	$71^\circ\ 34'$
$(110) : (120)$	$= 18^\circ\ 11'$	$18^\circ\ 24'$
$(120) : (\bar{1}20)$	$= 53^\circ\ 10'$	$52^\circ\ 52'$

Die Auslöschung beträgt auf den Prismenflächen ∞P ca. 18° gegen die Verticalaxe in dem Winkel, welchen die Kanten $[110, 1\bar{1}0]$ mit den Kanten $[110, 011]$ bilden.»

Das Salz ist sehr lichtbeständig und erleidet bei 100° ebenfalls keine Zersetzung. Erhitzt man es im Tiegel, so verglimmt es wie Zunder, sobald die Zersetzung einmal begonnen hat und hinterlässt das Silber als eine lockere schwammige Masse.

0,2980 gr bei 100° getrocknetes Salz hinterliessen beim Glühen 0,1285 gr Silber

gefunden	berechnet für $C_6 H_7 Ag O_4$
Ag $43{,}12$	43.03

b) **Neutrale Salze.**

Baryumsalz $C_6 H_6 Ba O_4 + 2 H_2 O$

Das Salz wurde durch Kochen der Säure mit Barytwasser dargestellt. Nach Ausfällung des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, wurde eingedampft und die klare, etwas sauer reagirende Lösung mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht. Beim Stehen im Vacuum schied sich das Baryumsalz in harten krystallinen Krusten ab, die, wie es scheint, aus lauter kleinen Rhomboëdern bestehen. In Wasser ist es schwerer löslich als das saure Salz. Wie die Analysen zeigen, hält das Salz bei 100° ein Molekül Wasser zurück, welches erst bei 200° vollständig ausgetrieben werden kann; bei etwa 230° beginnt unter Gelbfärbung langsame Zersetzung.

I. 0,2617 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100° — 0,0145 gr, bei 200° im Ganzen 0,0295 gr und lieferten 0,1934 Ba SO_4.

II. 0,2567 gr verloren bei 100° — 0,0137, bei 200° im Ganzen 0,0288 gr Wasser und lieferten 0,1900 Ba SO_4

	gefunden		berechnet für $C_6 H_6 Ba O_4 + 2 H_2 O$
	I.	II.	
Ba	43,45	43,52	43,49
$H_2 O$	5,54	5,34	5,71
$2 H_2 O$	11,27	11,22	11,43

Calciumsalz $C_6 H_6 Ca O_4 + 5 H_2 O$.

Es wurde durch Kochen der Säure mit Kalkmilch in ähnlicher Weise wie das Baryumsalz dargestellt. Beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in kleinen wasserhellen, stark glänzenden, flachen Prismen aus, welche man auch beim Verdunsten der Lösung im Vacuum erhält. Das Salz gibt ebenfalls bei 100° nicht alles Wasser ab, enthält vielmehr bei dieser

Temperatur auf 3 Moleküle wasserfreies Salz noch 2 Moleküle Wasser, welches erst über 200° weggeht, während bei etwa 250° langsame Zersetzung beginnt.

I. 0,3711 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100° — 0,1059 gr Wasser und lieferten 0,1859 Ca SO_4.

II. 0,3069 gr verloren bei 100° — 0,0886 gr, bei 220° im Ganzen 0,0998 gr Wasser und lieferten 0,1542 gr Ca SO_4.

III. 0,3041 gr verloren bei 100° — 0,0875 gr und gaben 0,1516 Ca SO_4

	gefunden			berechnet für $C_6 H_6 Ca O_4 + 5 H_2 O$
	I.	II.	III.	
Ca	14,66	14,78	14,66	14,71
$4\frac{1}{2} H_2O$	28,55	28,87	28,77	28,68
$5 H_2O$	—	32,53	—	33,08

Das Material war von drei verschiedenen Darstellungen.

Silbersalz $C_6 H_6 Ag_2 O_4$

Aus der mit überschüssigem Ammoniak kurze Zeit gekochten Lösung der Säure fällt, nach dem Vertreiben des Ammoniaks, Silbernitrat einen anfangs flockigen Niederschlag, welcher beim Stehen krystallinisch wird. Das Salz ist in kaltem Wasser unlöslich. Das durch Absaugen und Auswaschen von der Mutterlauge befreite Salz wurde erst über Schwefelsäure, dann bei 70° getrocknet, zur Analyse gebracht. Nur aus ganz reiner Säure dargestellt, ist dasselbe lichtbeständig. Für die Silberbestimmung ist zu bemerken, dass sich das Salz leicht aufbläht.

I. 0,3073 gr lieferten 0,2279 CO_2 und 0,0448 gr H_2O und hinterliessen dabei 0,1851 gr Ag.

II. 0,3528 gr lieferten 0,2618 gr CO_2 und 0,0517 H_2O und hinterliessen 0,21245 gr Ag

	gefunden		ber. für $C_6 H_6 Ag_2 O_4$	— $C_6 H_8 Ag_2 O_5$
	I.	II.		
C	20,22	20,24	20,11	19,15
H	1,62	1,63	1,68	2,13
Ag	60,23	60,22	60,33	57,45

Die Analyse der Salze und besonders des neutralen Silbersalzes, dessen Zusammensetzung, wie ersichtlich, genau der ersten Formel entspricht, liefert den Beweis, dass die Säure eine zweibasische und nicht etwa eine Lactonsäure ist, dessen Silbersalz entweder der zweiten Formel entsprechen müsste, oder, was noch wahrscheinlicher, falls der Lactonring durch Einwirkung von Ammoniak nicht verändert würde, die durchaus verschiedene Zusammensetzung $C_6 H_7 Ag O_4$ zeigen müsste.

Nach der Bildungsweise der Säure kamen nun vier mögliche Constitutionsformeln in Betracht. Setzt man voraus, was wohl zweifellos anzunehmen ist, dass sich ursprünglich ein gebromter Ester bildet, so musste diesem, je nachdem das eine oder das andere Bromatom des Propylenbromids zuerst mit dem Natriummalonsäureaether reagirte, eine der beiden folgenden Formeln zukommen:

I. $CH_3—CH\,Br—CH_2—CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$

II. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\,Br\end{matrix}\!\!>CH—CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$

Hieraus aber konnten, je nach der Richtung der Bromwasserstoffabspaltung, folgende Verbindungen entstehen:

1. $CH_2=CH—CH_2—CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$
2. $CH_3—CH=CH—CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$ } aus I.
3. $CH_3—\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—C\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$ } aus I und II.
4. $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>C—CH\begin{cases}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{cases}$ } aus II.

Unter den Zweibasischen Säuren

$$C_4 H_6 \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix}$$

sind bis dahin zwei solche beschrieben, welche sich von der Malonsäure ableiten, nämlich die Conrad'sche Allylmalonsäure[1] und die Perkin'sche Tetramethylendicarbonsäure.[2] Bezüglich der Frage nach der Identität mit meiner zweibasischen Säure kann nicht wohl die letztere in Betracht kommen, deren Schmelzpunkt überdies von Perkin zu 154-156° angegeben ist. Nicht ausgeschlossen erschien dagegen die Identität mit der Allylmalonsäure, deren Bildung bei der Reaction recht wohl denkbar war (Formel Nr. 1) und deren Schmelzpunkt von Conrad zu 103° angegeben ist. Beide Säuren wurden daher einer vergleichenden Untersuchung unterzogen.

Vergleich der Methylvinaconsäure und Allylmalonsäure.

Die Allylmalonsäure wurde nach den Angaben von Conrad bereitet. Die Ausbeute an reiner Säure betrug etwa 30 proc. der Theorie. Durch blosses Umkrystallisiren aus Benzol und Aether konnte keine scharf schmelzende Säure erhalten werden, leicht jedoch mit Hilfe des gleich zu besprechenden sauren Baryumsalzes. Die daraus mit Salzsäure freigemachte und mit Aether ausgezogene Säure krystallisirt aus der aetherischen Lösung beim Verdunsten in grossen, wasserhellen Krystallen, welche ganz scharf bei 105° schmolzen, also etwas höher als Conrad angibt. Die Messung

[1] Annalen 204, 169
[2] Berichte XVI, 1794.

der Krystalle verdanke ich Hrn. Dr. Liweh (Zeitschr. f. Kryst. XII, 2).

« Krystallsystem : Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}3506 : 1 : 0{,}6673$$
$$\beta = 46^\circ\ 20'$$

Die wasserhellen Krystalle zeigen die Combination

$$\infty P \infty\ (010),\ \infty P\ (110),\ P \infty\ (011).$$

Ausserdem tritt noch häufig eine Klinopyramide hinzu, deren Zeichen sich nicht genau bestimmen liess. Sämmtliche Flächen treten nur je einmal mit ihrer Gegenfläche auf. Das Axenverhältniss wurde aus folgenden Werthen berechnet :

$$(010) : (01\bar{1}) = 64^\circ\ 14'$$
$$(110) : (011) = 81^\circ\ 54'$$
$$(010) : (110) = 45^\circ\ 40'$$

Auf dem angeschliffenen Orthopinakoid wurde parallele Auslöschung constatirt. »

Saures allylmalonsaures Baryum

$$(C_6H_7O_4)_2\ Ba + H_2O$$

Dieses von Conrad nicht dargestellte Salz zeichnet sich durch ein grosses Krystallisationsvermögen aus. Es wird leicht erhalten durch vorsichtige Neutralisation einer wässrigen Lösung von Allylmalonsäure mit kohlensaurem Baryt in der Kälte und Eindampfen der filtrirten Salzlösung zur Krystallausscheidung. Beim langsamen Erkalten krystallisirt alsdann das Salz in perlmutterglänzenden, sehr dünnen Blättchen von quadratischem Umriss, welche sich zu wunderbar schönen Rosetten um einen Punct gruppiren. Das Salz enthält

1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° vollkommen zurückgehalten wird und welches sich, wie es scheint, nicht ohne Zersetzung austreiben lässt; bei 120° nimmt das Gewicht stetig ab, ohne constant zu werden.

I. 0,2445 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100° nicht an Gewicht und gaben 0,1286 Ba SO_4.

II. 0,2453 gr verloren bei 100° nicht an Gewicht und lieferten 0,1301 Ba SO_4

	gefunden		berechnet für $(C_6 H_7 O_4)_2 Ba + H_2O$
	I.	II.	
Ba	30,93	31,18	31,07

Das Salz löst sich ungefähr in seinem gleichen Gewicht heissem Wasser, in kaltem viel schwieriger.

Aus den Eigenschaften dieses Salzes sowohl wie aus dem Schmelzpunkt der Allylmalonsäure und, wie sich später noch zeigen wird, auch aus ihrem ganzen sonstigen Verhalten, ergibt sich mit Sicherheit, dass sie von der Methylvinaconsäure durchaus verschieden ist.

Verhalten der Methylvinaconsäure gegen Wasserstoff.

Die Vinaconsäure lagert nach Roeder[1] beim Behandeln ihrer wässrigen Lösung mit Natriumamalgam keinen Wasserstoff an. Meinen Versuchen gemäss verhält sich die Methylvinaconsäure genau ebenso. Die in wässriger Lösung erst in der Kälte, dann in der Wärme andauernd mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam behandelte Methylvinaconsäure konnte beim Ansäuern mit Schwefelsäure und Extrahiren mit Aether fast quantitativ wiedergewonnen werden. Sie zeigte den gleichen Schmelzpunct und das gleiche Aus-

[1] Annalen 227, 18.

sehen wie vorher. Die Analyse bestätigte, dass kein Wasserstoff aufgenommen war.

0,2223 gr über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferten 0,4049 CO_2 und 0,1113 gr H_2O

	gefunden	berechnet für $C_6H_8O_4$	berechnet für $C_6H_{10}O_4$
C	49,68	50,00	49,32
H	5,56	5,55	6,85

Im Anschluss hieran will ich erwähnen, dass sich die Vinaconsäure auch in saurer Lösung nicht in die gesättigte Säure überführen lässt. Als dieselbe in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung in der Kälte lange Zeit mit Zink behandelt worden war, konnte, nach dem Entfernen des Zinks mittelst Ammoniak und Schwefelammon, der wieder angesäuerten Lösung ebenfalls nur unveränderte Vinaconsäure durch Aether entzogen werden.

Verhalten der Methylvinaconsäure gegen Brom.

β-Dibrom-Propylmalonsäure.

$$CH_3—CH\,Br—CH\,Br—CH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

oder

$$CH_3—CH\,Br—CH_2—C\,Br\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Versetzt man eine Lösung der Säure in wasserfreiem Chloroform tropfenweise mit einer 10 proc. Lösung von Brom in Chloroform, so tritt langsam Entfärbung ein. Es wurde daher direct die theoretische Menge Brom (2 Atome Brom auf 1 Mol. Säure) auf einmal zugegeben. Nach etwa vierstündigem Stehen

im zerstreuten Tageslichte war die Flüssigkeit farblos geworden, ohne dass sich eine Entwickelung von Bromwasserstoff bemerklich gemacht hätte. Bei einem Versuche, welcher über Nacht im kalten Raume gestanden, fand ich das Bromproduct direct aus der Chloroformlösung auskrystallisirt in ziemlich dicken, halbkuglich gruppirten farblosen Nadeln. Es wurden erhalten aus 1 gr Säure ca. 1.6 gr Bromproduct, also etwa 76 proc. der Theorie. Das so erhaltene Product war schon fast vollkommen rein (gef. 51.82 % Br). Die letzten Spuren von Verunreinigungen, welche wohl einem um 1 Mol. Bromwasserstoff ärmeren Product zuzuschreiben sind, liessen sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Chloroform entfernen, worin die Säure sehr leicht löslich ist und woraus sie sich beim Erkalten in flachen, glänzenden Nadeln abscheidet, die bei 130-131° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung eines Bromadditionsproductes.

0,2411 gr lufttrockene Substanz gaben nach Behandlung mit Natriumamalgam 0,2965 Ag Br

gefunden	berechnet für $C_6 H_8 Br_2 O_4$
Br 52,33	52,62

Die Bildung eines Bromsubstitutionsproductes von der Zusammensetzung $C_6 H_6 Br_2 O_4$, welches 52.98 % Br enthalten würde, war aus dem Grunde ausgeschlossen, weil bei dem Versuche keine Spur von Bromwasserstoffsäure aufgetreten war; es spricht dagegen auch schon die verhältnissmässig gute Ausbeute an Bromproduct, welche im anderen Falle nur etwa 50 proc. hätte betragen können.

Nicht immer schied sich das Bromprodukt unmittelbar aus der Chloroformlösung ab. Als im directen

Sonnenlichte (heller Dezembertag) gearbeitet wurde, war das Brom bereits nach Verlauf einer Stunde völlig entfärbt, wobei ebenfalls nur Spuren von Bromwasserstoff auftraten. Beim Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum begann alsdann das Product alsbald auszukrystallisiren und konnte durch Absaugen, Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff und wiederholte Krystallisation aus heissem Chloroform leicht rein erhalten werden.

Die gebromte Säure ist auch in Aether leicht löslich und krystallisirt daraus ebenso wie aus Chloroform, in Schwefelkohlenstoff ist sie unlöslich. Im Wasser löst sich die Säure leicht auf, indess nur unter Bromwasserstoffabspaltung, wohl unter Bildung einer gebromten Lactonsäure. Beim längeren Erhitzen zersetzt sich das Bromproduct bereits bei einer weit unter ihrem Schmelzpunct gelegenen Temperatur (80-90°) unter lebhafter Bromwasserstoffentwickelung.

Bromadditionsproduct der Allylmalonsäure.

α-Dibrom-Propylmalonsäure.

$$CH_2\,Br—CH\,Br—CH_2—CH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases}$$

Hjelt[1] hat bereits diese Verbindung dargestellt und gibt ihren Schmelzpunkt an zu 119-121. Da nun meine aus Methylvinaconsäure erhaltene gebromte Säure in nicht ganz reinem Zustande bereits bei 120° zu schmelzen beginnt und aus Hjelts Analysen hervorgeht, dass er kein absolut reines Product unter Händen hatte, da ferner seine sonstigen Angaben im Algemei-

[1] Hjelt, Annalen 216, 58.

nen auch für meine Säure zutrafen, hielt ich es für erforderlich, mir die Hjelt'sche Dibrompropylmalonsäure nochmals in reinem Zustande darzustellen. Es schien nämlich nicht ausgeschlossen, dass, trotz der erwiesenen Verschiedenheit der Methylvinaconsäure und Allylmalonsäure, beide das gleiche Bromadditionsproduct lieferten; es wären dann beide Säuren als sog. physikalische Isomere[1] aufzufassen gewesen. Der Vergleich hat nun ergeben, dass die aus beiden Säuren erhaltenen Bromide deutlich von einander verschieden sind und dass somit der Methylvinaconsäure nicht dieselbe Constitutionsformel zukommen kann wie der Allylmalonsäure.

Zunächst wurde zur Gewinnung der α-Dibrompropylmalonsäure unter genau den gleichen Bedingungen gearbeitet, wie bei der Darstellung meines Bromproductes und wurden gleichzeitig zwei Parallelversuche angestellt. Als eine Lösung von Allylmalonsäure in Chloroform mit einer 10 proc. Lösung von Brom in Chloroform versetzt wurde, entfärbte sich im zerstreuten Tageslicht jeder zufliessende Tropfen momentan und trat bei schnellerem Zusatz der Bromlösung schwache Erwärmung ein. Es wurde daher mit Eiswasser gekühlt und dann alles Brom auf einmal zugefügt (2 At. Brom auf 1 Mol. Säure). Nach Verlauf weniger Minuten war, unter Auftreten von etwas Bromwasserstoff, die Flüssigkeit bereits vollkommen entfärbt, während dies bei der Methylvinaconsäure unter den gleichen Bedingungen etwa vier Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum hinterblieb ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches, selbst nachdem es eine Woche lang über

[1] Wie die beiden Crotonsäuren.

Schwefelsäure gestanden hatte, nicht erstarrte. Offenbar war in Folge zu heftiger Reaction eine geringe Menge eines um 1 Mol. Bromwasserstoff ärmeren Productes gebildet worden, welches die Krystallisation verhinderte. Durch Zusatz einer Spur fester gebromter Säure liess sich das Oel übrigens zum Krystallisiren bringen. Es wurde nunmehr nach den Angaben von Hjelt gearbeitet. Die fein gepulverte Allylmalonsäure wurde in einer grösseren Quantität wasserfreiem Schwefelkohlenstoff suspendirt und unter Abkühlung mit der berechneten Menge Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, versetzt. Um einen möglichst ruhigen Verlauf der Reaction zu bewirken, wurde im Dunkeln gearbeitet. Nach etwa zwölfstündigem Stehen bei 0° war die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden und hatte sich das Bromadditionsproduct direct abgeschieden ohne irgend welche Bromwasserstoffentwicklung. Durch Absaugen und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Chloroform, worin es weit schwieriger löslich ist, als das aus Methylvinaconsäure erhaltene Product, war es leicht rein zu erhalten. Es bildet harte krystalline Krusten, welche scharf bei 124°,5 schmelzen und sich bei wenig höherer Temperatur zersetzen.

0,2335 gr lufttrockne Substanz lieferten nach Behandlung mit Natriumamalgam 0,2886 gr Ag Br

	gefunden	berechnet für $C_6 H_8 Br_2 O_4$
Br	52,59	52,62

Die α-Dibrompropylmalonsäure erweist sich demnach durch ihre weit geringere Löslichkeit in Chloroform, durch das Aussehen der aus diesem Lösungsmittel erhaltenen Krystalle und ihren um 6° niederen Schmelzpunct als deutlich verschieden von dem aus der Methylvinaconsäure erhaltenen Product.

Verhalten der Vinaconsäure gegen Brom.

Dibrom-Aethylmalonsäure.

$CH_2\,Br—CH\,Br—CH\langle^{COOH}_{COOH}$ oder $CH_2\,Br—CH_2—C\,Br\langle^{COOH}_{COOH}$

Nach den Erfahrungen, welche ich bei der Methylvinaconsäure bezüglich ihres Bromadditionsvermögens gemacht hatte, schien mir auch das Verhalten der Vinaconsäure in dieser Richtung einer erneuten Prüfung werth. Rœder[1] sowohl wie Perkin[2] geben an, dass Brom bei gewöhnlicher Temperatur auf die Vinaconsäure nicht einwirke. Es war dieses angebliche Verhalten der Vinaconsäure sogar lange Zeit das einzige Argument, auf Grund dessen Perkin sie für eine Trimethylenverbindung erklärte,[3] obgleich durch die Versuche von Freund[4] festgestellt war, dass das Trimethylen selbst sich, wenn auch schwieriger als das isomere Propylen, mit Brom vereinigt. Die Beobachtung ist nun, wie schon vor mehr als Jahresfrist der Deutschen Chem. Gesellschaft mitgetheilt worden ist,[5] unrichtig. Die Vinaconsäure vereinigt sich in Chloroformlösung im zerstreuten Tageslicht bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung zu einem Dibromadditionsproduct von der Zusammensetzung $C_3\,H_4\,Br_2\,(COOH)_2$. Aus heissem Chloroform krystallisirt, bildet dasselbe rautenförmige Blättchen, welche sich strahlig um einen Punct grup-

[1] Dissertation, p. 67.
[2] Berichte XVII, 58.
[3] Ber. XVII, 58, 324.
[4] Wien. Mon. Hefte III, 625.
[5] Ber. XVIII, 3413.

piren und welche in frischem Zustande sehr glänzende Flächen zeigen. Die Verbindung schmilzt bei 112-113° unter gleichzeitiger Zersetzung.

Zur Gewinnung des Dibromides arbeitete ich genau unter den gleichen Bedingungen wie bei der Methylvinaconsäure und die Einwirkung verlief genau in der gleichen Weise. Die ersten Tropfen Brom entfärbten sich, beim Arbeiten im zerstreuten Tageslicht, erst nach einigen Minuten und wurde daher direct die theoretisch erforderliche Menge Brom (2 At. Brom auf 1 Mol. Vinacons.) auf einmal zugegeben. Es verflossen auch in diesem Falle etwa 5 Stunden bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit (rascher erfolgt die Vereinigung im directen Sonnenlichte) und war dabei keine Bromstoffentwicklung wahrzunehmen. Das Chloroform wurde im Vacuum verdunstet. Aus dem hinterbleibenden, schwach gelb gefärbten Oel schied sich nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum das Bromproduct in Krystallen ab, beim längeren Stehen erstarrte die ganze Masse krystallinisch. Schneller bringt man das Oel zur Krystallisation durch Mischen desselben mit Schwefelkohlenstoff. Das abgesaugte und mit kaltem Schwefelkohlenstoff gewaschene Product wurde nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Chloroform zur Analyse gebracht.

I. 0,2076 gr lieferten nach Behandlung mit Natriumamalgam 0,26817 gr Bromsilber.

II. 0,2240 gr lieferten in gleicher Weise 0,2892 Ag Br.

	gefunden		berechnet für $C_5 H_6 Br_2 O_4$
	I.	II.	
Br	54,95	54,94	55,17

Die Ausbeute an gebromter Säure ist auch hier bei Ausschluss aller Feuchtigkeit eine recht befriedigende. Es wurden erhalten aus 1 gr. Vinaconsäure ca. 1, 2 gr.

reines Bromadditionsproduct, also etwa 54 Proc. der Theorie.

Die Vinaconsäure und die homologe Methylvinaconsäure verhalten sich also ganz gleich. Beide vereinigen sich mit Brom, wenn auch etwas schwieriger als die Mehrzahl der ungesättigten Säuren und würden in dieser Beziehung eine vollständige Uebereinstimmung mit dem Trimethylen zeigen. Andererseits aber kann dieses Verhalten durchaus kein Argument bieten für ihre Auffassung als Trimethylenverbindungen, da eine ganze Anzahl ungesättigter Säuren sich mit Brom wohl eben so schwierig und oft noch weit schwieriger verbindet.

Verhalten der Methylvinaconsäure gegen Bromwasserstoff.

γ-Brompropylmalonsäure.

$$CH_3—CH\ Br—CH_2—CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$$

Uebergiesst man die feingepulverte Säure unter Abkühlung mit etwas mehr als dem gleichen Volumen bei 0° gesättigter rauchender Bromwasserstoffsäure, so löst sie sich beim Umschütteln anfangs klar auf; wenige Augenblicke später jedoch beginnt bereits unter schwacher Erwärmung die Ausscheidung eines krystallinen Productes und alsbald erstarrt die ganze Masse zu einem dicken Krystallbrei. Zur vollständigen Umsetzung wurde einige Stunden an einem kalten Orte stehen lassen. Das abgesaugte und durch Stehen über Kali von Bromwasserstoff befreite Product wurde aus heissem wasserfreiem Chloroform umkrystallisirt. Es

scheidet sich daraus in körnig krystallinen drusigen Krusten ab und ist nach einmaligem Umkrystallisiren vollständig rein.

0,2430 gr Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben, nach Behandlung mit Natriumamalgam 0,2024 Ag Br

gefunden	berechnet für $C_6 H_9 Br O_4$
Br 35,45	35,55

Der Schmelzpunct lag constant bei 107°,5

Die Ausbeute ist eine fast quantitative. Es wurden erhalten aus 4 gr Methylvinaconsäure 6 gr reine krystallisirte gebromte Säure, also 86,5% der Theorie. Die Säure löst sich sehr leicht in Aether und Alkohol, leicht in heissem, schwieriger in kaltem Chloroform. In kaltem Benzol ist sie nur wenig löslich und bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels in sehr characteristisch büschelförmig gruppirten feinen Nädelchen zurück. In Schwefelkohlenstoff sowohl wie in Ligroin ist die Säure unlöslich.

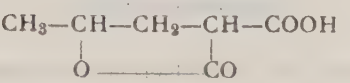
Die Methylvinaconsäure verhält sich also auch bezüglich ihres Bromwasserstoff-Additionsvermögens genau wie die Vinaconsäure.[1] Es war nunmehr von Interesse, zu untersuchen, ob es gelingen werde, die erhaltene gebromte Säure in eine mit der Methylvinaconsäure isomere Lactonsäure überzuführen. Der Versuch versprach um so lohnender zu werden, als er einen wichtigen Aufschluss geben musste bezüglich der Constitution der Methylvinaconsäure. Bei Auffassung derselben als ungesättigter Säure blieben nämlich, nachdem eine Identität sowohl wie eine physikalische Isomerie mit der Allylmalonsäure, ausgeschlossen war, für die Methylvinaconsäure, gemäss ihrer Bildungsweise,

[1] Roeder, Diss. p. 14, Annalen 227, 19.

noch zwei mögliche Structurformeln übrig; sie war entweder eine γ- oder eine β-Methyl-Vinylmalonsäure (cf. p. 32). Im ersteren Falle musste sie eine Lactonsäure liefern, welche mit der von Hjelt aus Allylmalonsäure dargestellten Valerolactoncarbonsäure[1] identisch war, im zweiten Falle eine davon verschiedene Lactonsäure.

Zersetzung der γ-Brompropylmalonsäure durch Wasser.

Valerolactoncarbonsäure.



Die eben beschriebene Brompropylmalonsäure löst sich in kaltem Wasser leicht auf unter sofortiger Zersetzung, indem Silbernitrat in dieser Lösung einen in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Bromsilber erzeugt. Zur Darstellung der Lactonsäure wurde die γ-Brompropylmalonsäure in ihrem 10 bis 12 fachen Gewichte Wasser gelöst und zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung etwa eine Viertelstunde am Rückflusskühler gekocht. Durch oftmaliges Extrahiren mit Aether wurde alsdann ein schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Oel erhalten, welches selbst nach langem Stehen im Vacuum keine Spur von Krystallisation zeigte und auch beim Abkühlen auf -15° nicht fest wurde. Die mittelst des später beschriebenen Oxysauren Baryum-

[1] Hjelt, Ann. 216, 54.

salzes gereinigte Säure hatte die gleiche Zusammensetzung wie die Methylvinaconsäure.

0,2665 gr im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknete Substanz gaben 0,4862 CO_2 und 0,1463 gr H_2O

	gefunden	berechnet für $C_6 H_8 O_4$
C	49,76	50,00
H	6,09	5,55

Die Ausbeute ist eine quantitative. 6 gr gebromte Säure lieferten 3.7 gr der flüssigen Säure, also 96 Proc. der Theorie. Wie die Untersuchung der Salze zeigte, ist die Säure in der That eine Lactonsäure.

Lactonsaure Salze.

Salze der Valerolactoncarbonsäure.

Baryumsalz $(C_6 H_7 O_4)_2 Ba$.

Dasselbe wurde durch vorsichtige Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Baryt in der Kälte dargestellt. Beim Eindampfen schied sich das Salz in blättrig krystallinen Massen ab. Nach nochmaligem Wiederauflösen und Abscheiden durch Eindampfen war es vollständig rein. Das Salz ist wasserfrei; seine Löslichkeit in heissem und kaltem Wasser scheint kaum verschieden zu sein. Dasselbe wasserfreie Salz erhält man auch beim Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum.

I. 0,2617 gr aus heisser Lösung abgeschiedenes Salz lieferten 0,1454 gr Ba SO_4

II. 0,2607 gr im Vacuum krystallisirtes Salz lieferten 0,1439 gr Ba SO_4

	gefunden		berechnet für $(C_6 H_7 O_4)_2 Ba$
	I.	II.	
Ba	32,67	32,45	32,39

Beim Erhitzen auf 100° erleidet das Salz langsame Zersetzung.

Silbersalz $C_6H_7AgO_4$.

Die reine mit Ammoniak in der Kälte vorsichtig neutralisirte Säure liefert auf Zusatz von Silbernitrat eine weisse krystalline Fällung. Das Salz löst sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung leicht auf und krystallisirt alsdann beim Erkalten in glänzenden rhombischen Blättchen. Zur Analyse wurde das sehr lichtbeständige Salz im Vacuum getrocknet.

0,2229 gr hinterliessen beim Glühen 0,0968 gr Ag

gefunden	berechnet für $C_6H_7AgO_4$
Ag 43,42	43,03

Oxysaure Salze.

Salze der γ-Oxypropylmalonsäure.

Baryumsalz $C_6H_8BaO_5$.

Es wurde erhalten durch Kochen der Lactonsäure mit Barytwasser. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das Salz in flaumigen, seidenglänzenden Nädelchen aus, welche sich zu rosettenförmigen Aggregaten vereinigen. Das Salz ist für die Säure äusserst characteristisch dadurch, dass es in heissem Wasser weit schwerer löslich ist als in kaltem. Erhitzt man eine kalt gesättigte Lösung in einem zugepfropften Proberohr im Wasserbad auf etwa 60°, so beginnt alsbald das Salz, sich in glänzenden flaumigen Nädelchen auszuscheiden, bis schliesslich die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Kühlt man dann in Eiswasser,

so löst sich das Salz langsam aber nahezu vollständig wieder auf. Das in der Wärme abgeschiedene Salz enthält noch 1 Mol. Krystallwasser, welches sich erst bei 150° vollständig austreiben lässt; bei 100° getrocknet, enthält das Salz auf 3 Mol. wasserfreies Salz 1 Mol. Wasser.

0,19535 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100°—0,00735 gr H_2O, bei 150° im Ganzen 0,01135 gr H_2O und lieferten 0,1440 gr $BaSO_4$

	gefunden	berechnet für $C_6H_8BaO_5 + H_2O$
Ba	43,34	43,49
$^2/_3$ H_2O	3,76	3,81
H_2O	5,81	5,71

In kaltem Wasser ist das Baryumsalz sehr leicht löslich, etwa dreimal löslicher als das analoge Salz der isomeren α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure. Es bildet leicht übersättigte Lösungen. Aus der im Vacuum auf ein kleines Volumen verdunsteten Lösung krystallisirte es mit einem Male durch die ganze Masse in verfilzten Krystallnädelchen. Das so erhaltene Salz enthält 2 Mol. Krystallwasser, wovon die letzten Antheile wieder erst bei 150° weggehen.

0,2351 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100°—0,0208 gr H_2O, bei 150° im Ganzen 0,0260 gr H_2O und lieferten 0,1642 gr $BaSO_4$

	gefunden	berechnet für $C_6H_8BaO_5 + 2\ H_2O$
Ba	41,07	41,14
$1\ ^2/_3$ H_2O	8,85	9,00
$2\ H_2O$	11,05	10,81

Silbersalz $C_6H_8Ag_2O_5$.

Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Baryumsalzes fällt ein weisser, flockiger Niederschlag, der beim Stehen krystallinisch wird. In war-

mem Wasser ist das Salz nur sehr wenig und unter beträchtlicher Zersetzung löslich. Das sorgfältig ausgewaschene Salz wurde bei 85° getrocknet.

I. 0,20417 gr hinterliessen beim Glühen 0,1169 gr Ag.
II. 0,2235 gr lieferten 0,1531 gr CO_2 und 0,0481 gr H^2O.

gefunden		berechnet für $C_6 H_8 Ag_2 O_5$
Ag	57,25	57,45
C	18,68	19,15
H	2,39	2,13

Den Analysen des neutralen Baryum- und Silbersalzes zufolge ist die Säure zweifellos eine Lactonsäure.

Es kamen nun, je nach der Auffassung der Methylvinaconsäure, für die aus ihr erhaltene gebromte Säure und Lactonsäure folgende Formeln in Betracht:

Methylvinaconsäure

I. $CH_3-CH : CH-CH(COOH)(COOH)$

II. $CH_3-CH(CH_2)-C(COOH)(COOH)$

III. $CH_3(CH_2)=C-CH(COOH)(COOH)$

Gebromte Säure

$CH_3-CH\,Br-CH_2-CH(COOH)(COOH)$

$CH_3(CH_2\,Br)-CH-CH(COOH)(COOH)$

Lactonsäure

$CH_3-CH(O\text{———}CO)-CH_2-CH-COOH$

$CH_2(CH_3)-CH(O\text{———}CO)-CH-COOH$

Die erste Lactonsäureformel kommt der Hjelt'schen Valerolactoncarbonsäure zu. Aus den wenigen Angaben, welche über dieselbe vorlagen, liess sich direct kein Schluss ziehen auf eine Identität mit meiner Lactonsäure, da es nicht ausgeschlossen erschien, dass zwei so ähnlich constituirte Säuren nur geringe Verschieden-

heiten zeigten. Ich hielt es daher für nothwendig, die Hjelt'schen Versuche mit Allylmalonsäure zu wiederholen und das bis dahin nicht isolirte Bromwasserstoffproduct sowohl wie die daraus erhaltene Lactonsäure und ihre Salze einer scharfen vergleichenden Prüfung zu unterziehen mit den von mir aus Methylvinaconsäure erhaltenen Producten. Es ergab sich dabei die Identität meiner Lactonsäure und gebromten Säure mit den Producten aus Allylmalonsäure, wodurch Formel III für die Methylvinaconsäure ausgeschlossen ist.

Bromwasserstoffproduct der Allylmalonsäure.

γ-Brompropylmalonsäure.

Hjelt[1] gelang es nicht, die gebromte Säure in reinem Zustande zu isoliren. Das von ihm erhaltene Product blieb flüssig auch bei starker Abkühlung und langem Stehen über Kali und war, wie die Analyse zeigte, zum grössten Theile in die Lactonsäure übergegangen. Ich bin bei der Darstellung des Bromwasserstoffadditionsproductes etwas glücklicher gewesen. 5 gr. fein gepulverter Allylmalonsäure wurden unter Abkühlung mit etwa dem gleichen Volumen bei 0° gesättigter, rauchender Bromwasserstoffsäure übergossen, worin sie sich beim Umschütteln alsbald auflöst. Als die Lösung über Nacht bei einer Temperatur von — 2 bis 3° gestanden hatte, war die Flüssigkeit mit einer körnig krystallinen Masse erfüllt. Dieselbe wurde durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und durch Stehen über Kali von Bromwasserstoffsäure befreit. Es wur-

[1] Annalen 216, 53.

den so ca. 1.2 gr festes Product erhalten, was ungefähr 15 Proc. der theoretischen Menge gleichkommt. Der Rest des Bromwasserstoffproductes blieb, nach dem Verdunsten der überschüssigen Bromwasserstofflösung im Vacuum, auch nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure noch flüssig, hatte sich also, wie es scheint, auch bereits zum Theil in Lactonsäure umgesetzt.

Das feste Product wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform, worin es sich leicht auflöste, in körnig krystallinen Krusten erhalten. Aus einer Mischung von Chloroform und Benzol krystallisirte es in fettglänzenden, strahlig gruppirten Nädelchen, welche genau gleichzeitig mit dem aus Methylvinaconsäure erhaltenen Product bei 107°.5 schmolzen.

0,2232 gr Substanz lieferten nach der Behandlung mit Natriumamalgam 0,1864 gr Ag Br

gefunden	berechnet für $C_6 H_9 Br O_4$
Br 35,54	35,55

Auch bezüglich seiner Löslichkeit verhielt sich das Product genau so wie das aus Methylvinaconsäure erhaltene. Es war in Aether und Alcohol sehr leicht löslich, leicht in heissem Chloroform, schwieriger in kaltem. In Benzol war es nur wenig löslich und hinterblieb beim Verdunsten in genau denselben characteristischen, büschelförmig gruppirten Nädelchen. In Schwefelkohlenstoff und Ligroin war es unlöslich. Es besteht daher kein Zweifel mehr, dass beide Producte identisch sind.

Auffallend ist die Erscheinung, dass trotz der Identität der aus Allylmalonsäure und Methylvinaconsäure dargestellten gebromten Säure, ich aus der Methylvinaconsäure stets fast die quantitative Ausbeute

an festem krystallisirtem Product erhielt und niemals eine beträchtliche Umsetzung derselben in Lactonsäure beobachtete, während die Allylmalonsäure unter den gleichen Bedingungen eine verhältnissmässig nur geringe Ausbeute an krystallisirtem Product ergab und es Hjelt überhaupt nicht gelang, das reine Bromwasserstoffproduct zu isoliren. Die Erklärung dieser Erscheinung möchte ich darin suchen, dass die Bromwasserstoffsäure auf die Allylmalonsäure energischer einwirkt als auf die Methylvinaconsäure und dadurch bei ersterer locale Temperaturerhöhung und Zersetzung des gebildeten Bromwasserstoffproductes in Lactonsäure bewirkt wird — ebenso wie oben gezeigt worden ist, dass Brom auf die Allylmalonsäure heftiger einwirkt als auf die Methylvinaconsäure, so dass man bei Behandlung derselben mit Brom in Chloroformlösung, in Folge theilweiser Bromwasserstoffabspaltung ebenfalls kein gut krystallisirendes Product erhält.

Valerolactoncarbonsäure (nach Hjelt).

Da für den in festem Zustande erhaltenen Antheil des Bromwasserstoffproductes die Identität mit dem aus Methylvinaconsäure erhaltenem Product bereits nachgewiesen war, wurde zur Darstellung der Lactonsäure nur der flüssig gebliebene Theil verwendet. Die durch Kochen mit Wasser und Extrahiren mit Aether erhaltene Valerolactoncarbonsäure konnte ebensowenig wie die oben von mir beschriebene Lactonsäure in festem Zustande erhalten werden. Auch ihre Salze zeigten völlige Uebereinstimmung mit den von mir auf anderem Wege dargestellten. Das lactonsaure Baryum zeigte genau dasselbe Aussehen und die gleichen Ei-

genschaften, desgleichen das von Hjelt nicht dargestellte, schön krystallisirende Valerolactoncarbonsaure Silber. Am schärfsten liess sich die Identität nachweisen am oxypropylmalonsauren Baryum. Das nach Hjelt dargestellte Salz war ebenfalls in heissem Wasser viel schwieriger löslich als in kaltem, es liess sich in der oben beschriebenen Weise aus seiner gesättigten Lösung in der Wärme abscheiden, das ausgeschiedene Salz hatte das gleiche Aussehen und löste sich beim Abkühlen wieder fast vollständig auf. Durch Krystallisation im Vacuum wurde auch aus der Hjelt'schen Säure das oxysaure Baryum mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten, wovon wiederum die letzten Antheile erst bei 150° weggingen, während das bei 100° getrocknete Salz auf 3 Mol. wasserfreies Salz noch 1 Mol. Wasser enthielt.

0,2608 gr lufttrocknes Salz verloren bei 100°—0,0225 gr, bei 150° im Ganzen 0,0284 gr H_2O und lieferten 0,1822 gr $BaSO_4$

	gefunden	berechnet für $C_6H_8BaO_5 + 2H_2O$
Ba	41,08	41,14
$1\,^2/_3\,H_2O$	8,62	9,00
$2\,H_2O$	10,89	10,81

Die concentrirte wässerige Lösung des auf verschiedenen Wegen erhaltenen oxypropylmalonsauren Baryums zeigt genau das gleiche Verhalten gegen Metallsalzlösungen. Silbernitrat liefert einen anfangs flockigen, später krystallinisch werdenden Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser nur wenig und unter bedeutender Zersetzung auflöst. Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt ein weisses Salz. Zinnchlorür gibt bei vorsichtigem Zusatz eine weisse, flockige Fällung, welche sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht wieder auflöst. Eisenchlorid färbt die Lösung tief rothbraun, beim längeren Stehen erstarrt die ganze

Masse gallertartig. Quecksilberchlorid, essigsaures Blei und essigsaures Kupfer geben keine Fällungen. Beide Lactonsäuren sind daher zweifellos identisch, auch die aus der Methylvinaconsäure erhaltene Säure ist aufzufassen als Valerolactoncarbonsäure. Hierdurch aber ist bewiesen, dass die Methylvinaconsäure, falls sie nicht als Trimethylenverbindung aufzufassen ist, eine normale Kette enthält. Gleichzeitig ergibt sich die Stelle der doppelten Bindung zwischen dem β und γ-Kohlenstoffatom von den Carboxylgruppen aus gerechnet, da sich nur für diesen Fall die Identität des Bromwasserstoffproductes und der daraus erhaltenen Lactonsäure mit den entsprechenden Producten aus Allylmalonsäure erklären lässt. Recht wohl jedoch liesse sich dies auch vereinigen mit der Auffassung der Methylvinaconsäure als Trimethylenverbindung (cf. p. 49. Formel II). Es bleibt daher vorläufig noch die Wahl zwischen zwei verschiedenen Formeln für die Methylvinaconsäure, sie ist entweder eine γ-Methyl-Vinylmalonsäure oder eine Methyl-Trimethylendicarbonsäure (1, 2, 2).

Verhalten der Methylvinaconsäure gegen Schwefelsäure.

Roeder gelang es, nach der von Fittig und Erdmann aufgefundenen Methode,[1] die Vinaconsäure in die isomere Butyrolactoncarbonsäure überzuführen. Es war daher zu erwarten, dass man auch durch blosses Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure von der Methylvinaconsäure zur isomeren Valerolactoncarbonsäure werde gelangen können. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt. Die Ausbeute ist eine quantitative,

[1] Fittig, Ber. XVI, 373.

indem aus 3 gr Methylvinaconsäure 2.8 gr Lactonsäure gewonnen wurden, also über 93 % der theoretischen Ausbeute.

Die Methylvinaconsäure wurde in ihrem fünffachen Gewichte Schwefelsäure (1 Vol. conc. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) aufgelöst und einige Minuten zum Sieden erwärmt, wobei schwache Gelbfärbung eintrat. Der mit Wasser verdünnten Lösung wurde mit Aether ein dickflüssiges Oel entzogen, welches im Vacuum nicht erstarrte. Das durch Kochen desselben mit Barytwasser und Eindampfen der filtrirten Lösung erhaltene Baryumsalz glich dem oben beschriebenen oxypropylmalonsauren Baryum in jeder Beziehung. Es war in heissem Wasser weit schwerer löslich als in kaltem und schied sich beim Erhitzen der kalt gesättigten Lösung in den oben erwähnten characteristischen pflaumigen Nädelchen aus, welche sich nach längerem Stehen in der Kälte wieder auflösten. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum wurde das früher beschriebene Salz mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten.

0,2449 gr lufttrocknes Salz verloren bei 150°—0,0259 gr H_2O und lieferten 0,1713 gr $BaSO_4$

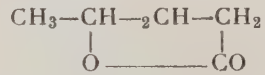
	gefunden	berechnet für $C_6H_8BaO_5 + 2H_2O$
Ba	41,13	41,14
$2H_2O$	10,58	10,81

Verhalten der Methylvinaconsäure bei der trocknen Destillation.

Wie schon früher erwähnt, zersetzt sich die Methylvinaconsäure bei etwa 140° unter Kohlensäureentwicklung. Zur Untersuchung der Zersetzungsprodukte wurde die Säure in einem Destillirkölbchen erst vorsichtig zum Schmelzen erhitzt und, sobald die Kohlen-

säureentwicklung nachliess, der Destillation unterworfen. Fast die ganze Flüssigkeit siedete dabei zwischen 190 und 210° und hinterliess nur Spuren eines kohligen Rückstandes. Das stark sauer reagirende Destillat wurde unter Abkühlung vorsichtig mit kohlensaurem Natrium neutralisirt und die schwach alkalische Flüssigkeit alsdann mit Aether extrahirt.

a) **Valerolacton.**



Es wurde so ein neutrales schwach gelblich gefärbtes Oel erhalten, welches nach zweimaliger Destillation und Entwässern mit kohlensaurem Kali constant bei 205—206° siedete.

Die Ausbeute an reinem neutralem Product, welches aus der Methylvinaconsäure durch Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure entstanden war, betrug etwa 50 % der Theorie; 14 gr Methylvinaconsäure lieferten 5 gr durch Destillation gereinigtes Lacton. Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1534 gr lieferten 0,3369 gr CO_2 und 0,1160 gr H_2O
II. 0,2930 gr lieferten 0,6440 gr CO_2 und 0,2151 gr H_2O

	gefunden		berechnet für $C_5H_8O_2$
	I.	II.	
C	59,90	59,95	60,00
H	8,40	8,16	8,00

Bezüglich des Siedepunctes sowohl wie der Zusammensetzung zeigte das Product also vollständige Uebereinstimmung mit dem von Wolff[1] und Mes-

[1] Annalen 208, 106.

serschmidt[1] zuerst dargestellten Valerolacton. Zum Vergleiche stellte ich mir dieses nach dem zuerst von Rasch[2] angewandten Verfahren durch Kochen von reiner Allylessigsäure mit Schwefelsäure dar[3]. Es siedete, wie Wolff angibt, scharf bei 206°. Meine aus Methylvinaconsäure erhaltene Verbindung war, wie das auf anderem Wege erhaltene Valerolacton, eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit, welche bei — 15° nicht erstarrte und sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischte. Das specifische Gewicht meiner Verbindung wurde bei 0° und 18° bestimmt und lieferte, bezogen auf Wasser von 4° die Werthe

$$d\ \tfrac{0}{4} = 1{,}0714,\ d\ \tfrac{18}{4} = 1{,}0570.$$

Das aus Allylessigsäure dargestellte Valerolacton gab folgende Zahlen

$$d\ \tfrac{0}{4} = 1{,}0717,\ d\ \tfrac{18}{4} = 1{,}0576.$$

Zum weiteren Vergleiche wurden die oxysauren Salze dargestellt.

Oxyvaleriansaures Baryum $(C_5H_9O_3)_2Ba$.

Das aus meinem Lacton erhaltene Salz zeigte genau die von Messerschmidt angegebenen Eigenschaften. Es bildete einen zerfliesslichen, auch in absolutem Alcohol leicht löslichen Syrup, welcher im Vacuum langsam erhärtete.

0,3105 gr bei 100° getrocknetes Salz gaben 0,1940 Ba SO_4

gefunden	berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ba$
Ba 36,74	36,92

1 Annalen 208, 97.

2 Dissertation, Strassburg 1885.

3 7 gr Allylessigsäure lieferten 5,7 gr reines Valerolacton, also 81,5 Proc. der Theorie.

Oxyvaleriansaures Calcium $(C_5H_9O_3)_2Ca$.

Das durch Kochen meines Lactons mit Kalkmilch dargestellte Salz bildete ebenfalls einen in Alcohol leichtlöslichen Gummi, welcher über Schwefelsäure zu einer porzellanartigen Masse eintrocknete. Die Angabe Messerschmidts, dass sich das Salz bei 100° zersetze, fand ich nicht bestätigt. Sowohl das nach Messerschmidt dargestellte Salz, wie das aus meinem Lacton gewonnene, blieben bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° unzersetzt. Bei niederer Temperatur dagegen gelang es nicht, das leicht schmelzende Salz vollkommen wasserfrei zu erhalten.

I. 0,2432 gr meines bei 100° getrockneten Salzes lieferten 0,1196 gr $CaSO_4$

II. 0,2491 gr Salz, nach Messerschmidt, lieferten, bei 100° getrocknet, 0,1214 gr $CaSO_4$

	gefunden		berechnet für $(C_5H_9O_3)_2Ca$
	I.	II.	
Ca	14,47	14,34	14,59

Oxyvaleriansaures Silber $C_5H_9AgO_3$.

Dieses sehr characteristische, von Wolff beschriebene Salz, wurde zum Vergleich aus den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Calciumsalzen dargestellt. Auf Zusatz von Silbernitrat fiel dasselbe in beiden Fällen als ein krystallines Pulver aus, welches sich in heissem Wasser unter geringer Zersetzung leicht auflöste und beim Erkalten in glänzenden flach ausgebildeten Nadeln oder Blättchen von rhombischem Querschnitt auskrystallisirte, welche in beiden Fällen genau das gleiche Aussehen zeigten.

I. 0,2250 gr im Vacuum getrocknetes Salz lieferte 0,221 gr CO_2, 0,6825 gr H_2O und 0,1083 gr Ag

II. 0,2046 gr Vacuumtrocknes Salz gaben 0,0983 Ag

	gefunden		berechnet für $C_5 H_9 Ag O_3$
	I.	II.	
C	26,78	—	26,66
H	4,07	—	4,00
Ag	48,13	48,04	48,00

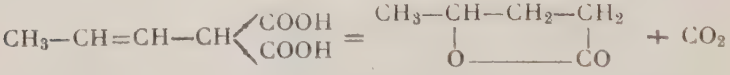
Ammoniakverbindung des Lactons $C_5H_8O_2 + NH_3$.

Auch diese in der von Rasch[1] angegebenen Weise aus beiden Präparaten dargestellte Verbindung zeigte in beiden Fällen genau die gleichen Eigenschaften. Die Lösung des Lactons in concentrirtem wässrigem Ammoniak erstarrte im Vacuum zu einer blättrig-krystallinen Masse. Nach wiederholtem Auswaschen mit reinem Aether und sorgfältigem Trocknen im Vacuum, schmolzen beide Präparate, welche ihre hygroskopischen Eigenschaften noch immer nicht vollständig eingebüsst hatten, gleichzeitig bei 53—56°. Ein Versuch, die Verbindung in Krystallen zu erhalten, missglückte bei den kleinen Mengen, mit welchen ich arbeitete, so dass auf eine schärfere Schmelzpunctsbestimmung verzichtet werden musste.

Nach den erwähnten Thatsachen steht fest, dass das durch trockne Destillation der Methylvinaconsäure erhaltene Lacton identisch ist mit dem von Messerschmidt aus Allylessigsäure und von Wolff aus Laevulinsäure dargestellten Valerolacton. Die Bildung dieses Körpers aber ist gleichzeitig eine weitere Stütze für die oben aufgestellte Constitutionsformel der Methylvinaconsäure, indem sie ebenfalls zeigt, dass die Methyl-

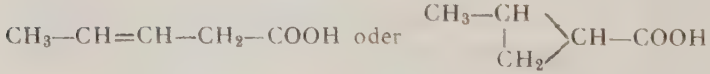
[1] Dissertation p. 8.

vinaconsäure, wenn sie nicht als Trimethylenverbindung aufzufassen ist, eine normale Kette enthalten muss; eine β-Methyl-Vinylmalonsäure hätte ein mit dem Valerolacton isomeres β-Methyl-Butyrolacton liefern müssen. Die Bildung des Valerolactons hätten wir uns in folgender Weise vorzustellen:



oder, unter Sprengung des Trimethylenringes,

b) **Einbasische Säure.**



Die schwach alkalische Flüssigkeit, welcher mit Aether das Lacton entzogen worden war, wurde mit Wasser stark verdünnt und alsdann mit Schwefelsäure angesäuert. Bei der nun folgenden Destillation mit Wasserdämpfen ging ein stark sauer reagirendes Oel über, welches sich in Wasser nur ziemlich schwer löste. Es wurde zunächst durch Neutralisation mit Soda in das Natriumsalz übergeführt, welches beim Eindampfen im Wasserbade in glänzenden Blättchen erhalten wurde. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure schied sich alsdann die Säure fast vollständig ab und konnte von der wässrigen Flüssigkeit leicht getrennt werden; eine geringe Menge in Lösung gebliebener Säure konnte, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Aether extrahirt werden. Nach dem Entwässern

mit Chlorcalcium wurde die Säure der fractionirten Destillation unterworfen. Sie siedete fast vollständig bei 189—192°. Die Ausbeute an reiner Säure betrug durchschnittlich 25 % der Theorie; 14 gr Methylvinaconsäure gaben 2.5 gr. durch Destillation gereinigte einbasische Säure. Der Siedepunct der mittelst des Calciumsalzes gereinigten Säure lag bei 190.5—191°.5.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1885 gr lieferten 0,4125 gr CO_2 und 0,1429 gr H_2O

	gefunden	berechnet für $C_5H_8O_2$
C	59,68	60,00
H	8,41	8.00

Die Säure bildet eine farblose, leichtbewegliche, stark ätzende Flüssigkeit, deren Geruch an Valeriansäure erinnert und welche in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Sie erstarrt nicht bei —18°. Ihr specifisches Gewicht wurde bei 0° und 18° bestimmt und gab folgende Werthe

$$d\,\tfrac{0}{4} = 1{,}029,\quad d\,\tfrac{18}{4} = 1{,}014.$$

Zur genaueren Characterisirung der Säure wurden einige Salze dargestellt.

Calciumsalz $(C_5H_7O_2)_2Ca + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Die wässrige Lösung der Säure wurde mit kohlensaurem Calcium gekocht und nach dem Filtriren im Vacuum verdunstet. Man erhält so das in Wasser sehr leicht lösliche Salz in strahlig gruppirten Nädelchen oder kleinen fettglänzenden Blättchen. Die mit Material von verschiedener Darstellung ausgeführten Analysen ergaben folgendes Resultat:

I. 0,2026 gr lufttrocknes Salz verloren bei 120°—0,0208 gr Wasser und lieferten 0,1045 gr $CaSO_4$

II. 0,2301 gr lufttrocknes Salz verloren bei 120°—0,0228 gr H_2O und lieferten 0,1183 gr Ca SO_4

	gefunden		ber. für $(C_5H_7O_2)_2Ca + 1\,1/2\,H_2O$
	I.	II.	
Ca	15,17	15,12	15,09
$1\,1/2\,H_2O$	10,27	9,91	10,19

Silbersalz $C_5H_7AgO_2$.

Die wässrige Lösung des Calciumsalzes gibt mit Silbernitrat einen krystallinen Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser fast ohne jede Zersetzung auflöst und beim Erkalten wieder als ein krystallines Pulver ausfällt. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhält man das Salz in kleinen harten Krystallwarzen.

I. 0,2514 gr bei 75° getrocknetes Salz lieferten 0,2674 gr CO_2 und 0,0810 gr H_2O

II. 0,1605 gr bei 75° getrocknetes Salz gaben 0,084 Ag

	gefunden	berechnet für $C_5H_7AgO_2$
C	29,01	28,99
H	3,58	3,38
Ag	52,29	52,18

Vergleich der einbasischen Säure mit der Allylessigsäure.

Wie ersichtlich, zeigt die soeben beschriebene einbasische Säure die gleiche Zusammensetzung wie die Allylessigsäure. Zeidler,[1] welcher diese Säure zuerst aus dem Allylacetessigaether darstellte, gibt ihren Siedepunct an zu 182°, nach Conrad,[2] welcher sie durch Destillation der Allymalonsäure gewann, siedet die Allylessigsäure bei 184°, nach Messerschmidt[3] endlich,

[1] Annalen 187, 41.
[2] Annalen 204, 170.
[3] Annalen 208, 93.

welcher sie nach dem modificirten Zeidler'schen Verfahren darstellte, bei 187-189°. Da nun der von Messerschmidt angegebene Siedepunct der Allylessigsäure nahezu mit dem von mir für meine Säure gefundenen Siedepunct zusammenfiel und eine Identität beider Säuren, wenn auch nicht wahrscheinlich, so doch keineswegs ausgeschlossen erschien, zog ich die Allylessigsäure zum Vergleich mit meiner Säure heran. Es gelang mir dabei, nachzuweisen, dass beide Säuren in mancher Beziehung zwar grosse Aehnlichkeiten zeigen, in der That aber von einander verschieden sind.

Ich stellte mir die Allylessigsäure sowohl nach dem Conrad'schen, als auch nach dem Messerschmidt-Zeidler'schen Verfahren dar. Die Identität der auf beiden Wegen erhaltenen Säuren war nämlich vorerst festzustellen, da, wie oben erwähnt, bezüglich ihrer Siedepuncte ziemlich abweichende Angaben vorlagen und von Conrad die Identität wohl angenommen aber nicht bewiesen worden war. Die nach beiden Methoden dargestellte Allylessigsäure siedete constant bei 186-187° (Quecksilber ganz im Dampf). Das specifische Gewicht war in beiden Fällen das gleiche; es wurde gefunden für die aus Allylacetessigaether gewonnene Säure

$$d\ {}^{0}_{4} = 0.9989,\ d\ {}^{18}_{4} = 0{,}9841,$$

für die aus Allylmalonsäure dargestellte Säure

$$d\ {}^{0}_{4} = 0.9981,\ d\ {}^{18.5}_{4} = 0.9827.$$

Allylessigsaures Calcium $(C_5 H_7 O_2)_2 Ca + H_2 O$

Meine Beobachtungen bezüglich dieses Salzes stimmen mit den Angaben Zeidlers nicht überein, in sofern, als es mir unter keiner Bedingung gelang, das von Zeidler analysirte Salz mit 2 Mol. Krystallwasser

zu erhalten[1]. Das aus Allylessigsäure von verschiedener Herkunft durch Kochen mit kohlensaurem Calcium dargestellte Salz enthielt, mochte ich es nun aus heiss-gesättigter Lösung, wie Zeidler angibt, oder auch durch Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhalten haben, stets nur 1 Mol. Krystallwasser.

I. 0,2414 gr lufttrocknes, im Vacuum krystallisirtes Salz der aus Allylacetessigaether gewonnenen Säure verloren bei 100°—0,0176 gr Wasser und lieferten 0,1276 gr Ca SO_4.

II. 0,2609 gr aus heisser Lösung krystallisirtes Salz der aus Allylacetessigaether gewonnenen Säure verloren bei 100°—0,0185 gr H_2O und gaben 0,1386 gr Ca SO_4.

III. 0,2513 gr im Vacuum krystallisirtes Salz der Conrad'schen Säure verloren bei 100°—0,0173 gr H_2O und gaben 0,1340 gr Ca SO_4.

	gefunden			berechnet für $(C_5H_7O_2)_2$ Ca + H_2O
	I.	II.	III.	
Ca	15,55	15,62	15,68	15,63
H_2O	7,29	7,09	6,88	7,03

Das im Vacuum krystallisirte Salz bildete flache spiessige Prismen, das aus heisser Lösung erhaltene schaumige Blättchen.

Allylessigsaures Baryum $(C_5 H_7 O_2)_2$ Ba.

Dieses von Zeidler nicht dargestellte Salz ist für die Allylessigsäure ebenfalls sehr characteristisch. Man erhält es, wenn die wässrige Lösung der Allylessigsäure mit kohlensaurem Baryt kocht und die filtrirte Lösung bis zur beginnenden Krystallausscheidung eindampft: beim Erkalten scheidet sich das Salz alsdann in klei-

[1] Auch die Angabe Zeidlers, dass die Allylessigsäure aus ihren Salzen durch Eisenchlorid nicht gefällt werde, fand ich nicht bestätigt. Eisenchlorid lieferte vielmehr einen rothbraunen öligen, allerdings im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag, welcher alsbald krystallinisch erstarrte.

nen glänzenden Nädelchen aus. Das mit Allylessigsäure von verschiedener Herkunft dargestellte Salz erwies sich bei der Analyse als wasserfrei.

I. 0,3680 gr aus der Conrad'schen Säure dargestelltes Salz verloren bei 100° nicht an Gewicht und lieferten 0,2556 gr Ba SO_4.

II. 0,3122 gr Salz der aus Allylacetessigaether dargestellten Säure erlitten bei 100° keinen Gewichtsverlust und gaben 0,2168 gr Ba SO_4.

	gefunden		berechnet für $(C_6H_7O_2)_2$ Ba
	I.	II.	
Ba	40,84	40,83	40,90

Im Vacuum krystallisirt das Salz in grossen, strahlig gruppirten flachen Prismen, welche in beiden Fällen genau das gleiche Aussehen zeigten. Es ist somit sicher erwiesen, dass die aus Allylmalonsäure erhaltene Allylessigsäure identisch ist mit der aus Allylacetessigaether dargestellten Säure. Gleichzeitig aber ergiebt sich aus den angeführten Thatsachen, dass die von mir aus der Methylvinaconsäure erhaltene einbasische Säure nicht mit der Allylessigsäure identisch sein kann. Sie unterscheidet sich von derselben einerseits durch ihren um fast 5° höheren Siedepunct und ihr beträchtlich höheres specifisches Gewicht, andererseits durch den verschiedenen Wassergehalt ihres Calciumsalzes. Auch die Silbersalze sind in ihrem Aussehen deutlich von einander verschieden, indem das aus meiner Säure erhaltene Salz ein krystallines Pulver bildet, während sich das allylessigsaure Silber aus heissgesättigter Lösung in sehr schönen leichten flaumigen Nadeln ausscheidet.

Von den übrigen bis dahin bekannten Säuren $C_5H_8O_2$ scheint meine einbasische Säure ebenfalls verschieden zu sein. Es sind dies die folgenden:

Propylidenessigsäure Siedep. 194-198°.
Tiglinsäure Siedep. 198°.5 (Schm. 65°).
Angelicasäure » 185° (Schm. 45°).
Dimethacrylsäure » 195° (Schm. 69°.5-70°).
Tetramethylencarbonsäure Siedep. 193-195°.

Drei derselben sind fest, daher nur die Propylidenessigsäure und Tetramethylencarbonsäure in Betracht kommen könnten, deren Bildung aus der Methylvinaconsäure jedoch keine grosse Wahrscheinlichkeit hat. Was die Constitution meiner einbasischen Säure anbetrifft, so wäre dieselbe, entsprechend den beiden oben für die Methylvinaconsäure aufgestellten möglichen Structurformeln, entweder aufzufassen als eine γ-Methyl-Vinylessigsäure oder als eine Methyl-Trimethylencarbonsäure. Ihre Bildung ginge alsdann in folgender Weise vor sich:

$$CH_3-CH=CH-CH\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = CH_3-CH=CH-CH-COOH + CO_2$$

oder

$$\begin{matrix}CH_3-CH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>C\begin{cases}COOH\\COOH\end{cases} = \begin{matrix}CH_3-CH\\ |\\ CH_2\end{matrix}\!\!>CH-COOH + CO_2$$

Verhalten der einbasischen Säure gegen Brom.

Wie ich gefunden habe, vereinigen sich die Vinaconsäure und Methylvinaconsäure leicht mit Brom. Es war daher von Interesse, auch das Verhalten der aus letzterer durch Destillation gebildeten einbasischen Säure in dieser Richtung kennen zu lernen.

Die einbasische Säure (0.5 gr) wurde unter Abkühlung mit einer 10 proc. Lösung von Brom in Chloroform versetzt. (2 At. Brom auf 1 Mol. Säure). Unter dem Einfluss des zerstreuten Tageslichtes wurde die

Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen fast vollständig entfärbt[1]. Als nun das Chloroform im Vacuum verdunstet wurde, hinterblieb ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches nach langem Stehen über Schwefelsäure und Kali eine blättrig krystalline Masse hinterliess (ca 0.4 gr.), die an der Luft sehr zerfliesslich war, so dass der Schmelzpunct nicht scharf bestimmt werden konnte. Die Substanz schmolz, nach vorherigem Erweichen, zwischen 52 und 55°. Bei einem Versuch, dieselbe umzukrystallisiren, war sie nicht mehr zum Erstarren zu bringen, wohl in Folge theilweiser Zersetzung. Die Frage ob das Produkt mit der von Messerschmidt aus Allylessigsäure erhaltenen Dibromvaleriansäure[2] identisch ist oder nicht, muss daher vorläufig unentschieden bleiben. Letztere schmilzt bei 57-58°.

Verhalten der Roeder'schen einbasischen Säure gegen Schwefelsäure.

Da sich nach Rœder[3] die Vinaconsäure, nach meinen eignen Versuchen die Methylvinaconsäure durch Kochen mit Schwefelsäure quantitativ in die isomere Lactonsäure überführen lässt, hätte man erwarten sollen, dass auch die durch trockne Destillation erhaltenen einbasischen Säuren bei gleicher Behandlung leicht in die isomeren Lactone übergehen würden. Es scheint dies, wenigstens bei der Rœder'schen einbasischen Säure, merkwürdigerweise nicht der Fall zu sein. 1.4 gr reine constant bei 182-183° siedende Vinylessigsäure[4] wurde mit dem fünffachen Volumen verdünnter Schwefelsäure

[1] Ohne Bromwasserstoffentwicklung.
[2] Annalen 208, 100.
[3] Annalen 227, 21.
[4] Siehe Anm. I, p. 68.

(1 Vol. com. Schwefelsäure + 1 Vol Wasser) einige Minuten zum Sieden erhitzt und alsdann, nach dem Verdünnen mit Wasser oftmals mit Aether extrahirt. Der stark sauer reagirende Auszug wurde mit Soda schwach alkalisch gemacht und von Neuem der Extraction mit Aether unterworfen. Es konnten jedoch der Flüssigkeit nur Spuren eines neutral reagirenden Körpers entzogen werden. Nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure aber erhielt ich beim Ausschütteln wieder ca. 1 Gramm unveränderte constant siedende Säure.

Verhalten der Methylvinaconsäure gegen concentrirte Salpetersäure.

Nach den schönen Versuchen von Franchimont[2] spalten die Malonsäure und ihre Monosubstitutionsproducte beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte glatt 2 Moleküle Kohlensäure ab, während die disubstituirten Malonsäuren von concentrirter Salpetersäure unter den gleichen Bedingungen nicht angegriffen werden. Franchimont hat auch die Vinaconsäure auf ihr Verhalten gegen Salpetersäure untersucht und aus ihrer Beständigkeit den Schluss gezogen, dass sie zu den disubstituirten Malonsäurederivaten zu zählen sei. Obwohl mir bei der geringen Anzahl der bis jetzt untersuchten ungesättigten Säuren (bloss die Allyl- und Diallylmalonsäure sind auf ihr Verhalten gegen

[1] Zur Gewinnung der einbasischen Säure destillirt man die Vinaconsäure in sehr kleinen Portionen (2-3 gr) und möglichst rasch, im anderen Falle ist Butyrolacton das Hauptproduct. Die gleichen Verhältnisse dürften wohl auch für die Methylvinaconsäure zutreffen.

[2] Rec. trav. chim. IV, 393. V, 281.

Salpetersäure geprüft) die Franchimont'sche Schlussfolgerung vorläufig noch etwas gewagt erschien, unterzog ich auch die Methylvinaconsäure in dieser Richtung einer Prüfung. Es ergab sich dabei das überraschende Resultat, dass die Methylvinaconsäure, welche sich sonst nach ihrer Bildungsweise und ihren Metamorphosen durchaus wie eine Homologe der Vinaconsäure verhält, gegen concentrirte Salpetersäure ein durchaus verschiedenes Verhalten zeigt.

Als reine bei 113°,5 schmelzende Methylvinaconsäure mit eiskalter schwach gelblich gefärbter concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,52 übergossen wurde, trat zwar anfangs keine Reaction ein, nach etwa 20 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur (20°) jedoch, begann eine langsame und regelmässige Kohlensäureentwicklung, welche nach 24 Stunden noch fortdauerte. Leider war das mir zu Gebote stehende Material nicht mehr ausreichend, um den quantitativen Verlauf des Versuches zu verfolgen. Bei der Vinaconsäure, mit welcher ich den Versuch unter den gleichen Bedingungen wiederholte, war, in Uebereinstimmung mit Franchimonts Angaben, keine Kohlensäureentwicklung zu beobachten.

Die Vinaconsäure verhält sich demnach gegen concentrirte Salpetersäure wie eine zweifach substituirte Malonsäure, die wohl zweifellos mit ihr homologe Methylvinaconsäure dagegen wie eine einfach substituirte Malonsäure. Letztere wird von Salpetersäure ebenso leicht angegriffen wie die Isopropylmalonsäure, bei welcher nach Franchimont ebenfalls erst nach längerem Stehen die Kohlensäureentwicklung beginnt und erst nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur vollendet ist. Bemerkenswerth ist jedoch bei der Methylvinaconsäure das Ausbleiben der, sonst bei un-

gesättigten Säuren beobachteten, anfänglichen heftigen, vom Auftreten von Untersalpetersäure begleiteten Reaction, worauf ich noch zurückkommen werde.

Rückblick.

Fassen wir die Resultate dieser Arbeit kurz zusammen, so sind es die folgenden:

I. Natrium-Isobernsteinsäureaether reagirt mit Aethylenbromid in wesentlich anderer Weise als Natrium-Malonsäureaether. Es bildet sich ein in diesem Falle beständiger gebromter Ester, welcher bei der Verseifung mit Barythydrat das Baryumsalz der entsprechenden Oxysäure liefert. Letztere zerfällt, wenn man sie aus ihren Salzen frei macht, unter Wasserabspaltung in eine Lactonsäure, welche, gemäss ihrer Bildungsweise, aufzufassen ist als eine α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure. Bei der trocknen Destillation geht diese unter Kohlensäureabspaltung glatt in α-Methyl-Butyrolacton über.

II. Natrium-Malonsäureaether reagirt mit Propylenbromid genau in der gleichen Weise wie mit Aethylenbromid. Das Reactionsproduct ist nicht, wie Roeder ursprünglich annahm, ein gebromter Ester, sondern es bilden sich in beiden Fällen direct die Ester der Vinaconsäure und homologen Methylvinaconsäure. Die Constitution der Methylvinaconsäure ergiebt sich, abgesehen von der ebenfalls zulässigen Auffassung derselben als Trimethylenverbindung, aus folgenden Thatsachen:

1) Sie vereinigt sich mit Brom zu einer Dibrom-Propylmalonsäure, welche von der aus Allylmalonsäure dargestellten Säure verschieden ist.

2) Sie vereinigt sich mit Bromwasserstoffsäure zu einer krystallisirten Brompropylmalonsäure, welche identisch ist mit dem aus Allylmalonsäure in gleicher Weise dargestellten Product. Beim Kochen mit Wasser bildet sich daraus unter Bromwasserstoffabspaltung die von Hjelt zuerst aus Allylmalonsäure dargestellte Valerolactoncarbonsäure, welche auch direct entsteht, wenn man die Methylvinaconsäure mit Schwefelsäure kocht.

Es folgt daraus, dass die Methylvinaconsäure normal constituirt ist und dass sie die doppelte Bindung in der βγ-Stellung enthält.

Bei der trocknen Destillation liefert sie unter kohlensäureabspaltung gleichzeitig Valerolacton und eine einbasische Säure.

Die so erhaltene einbasische Säure ist verschieden von der Allylessigsäure und ist gemäss ihrer Bildungsweise entweder aufzufassen als eine Methyl-Trimethylencarbonsäure oder als eine ungesättigte Säure mit der doppelten Bindung in der βγ-Stellung. Sie vereinigt sich ziemlich leicht mit Brom.

Die durch Destillation der Vinaconsäure erhaltene einbasische Säure scheint sich durch Kochen mit Schwefelsäure nicht in das isomere Valerolacton überführen zu lassen.

Während kalte concentrirte Salpetersäure ohne Einwirkung ist auf die Vinaconsäure, zersetzt sich die homologe Methylvinaconsäure unter den gleichen Bedingungen unter langsamer regelmässiger Kohlensäureentwicklung.

Theoretische Betrachtungen.

Fragen wir nun nach den theoretischen Schlussfolgerungen, welche sich aus diesen Untersuchungen in Bezug auf die Bildungsweise und Constitution der Vinaconsäure und ihrer Homologen ergeben.

Bekanntlich betrachtet Perkin diese Säure als ein Derivat des von Freund[1] zuerst dargestellten Trimethylens, als eine Trimethylendicarbonsäure. Die ursprüngliche Grundlage dieser Auffassungsweise, nämlich die Bildung der Vinaconsäure aus dem hypothetischen Dinatrium-Malonsäureaether[2] ist inzwischen dadurch hinfällig geworden, dass Herr Ennes[3] im hiesigen Laboratorium durch vergleichende Versuche dargethan hat, dass die Bildung der Vinaconsäure bei Anwendung von nur einem Atom Natrium viel glatter verläuft, als bei Anwendung von zwei Atomen Natrium auf ein Molekül Malonsäureaether. Perkin[4] nimmt nunmehr an, dass sich die Reaction in der Weise vollziehe, dass der ursprünglich gebildete Bromaethylmalonsäureaether mit einem Molekül Natriummalonsäureaether reagire unter Austausch eines Wasserstoffatomes gegen Natrium und sieht eine Bestätigung seiner Ansicht in der Thatsache, dass eine grosse Quantität Malonsäureaether bei der Reaction regenerirt wird; er sieht in dem Verlauf der Reaction ein Seitenstück zu der von Allen und Kölliker[5] beobachteten Thatsache, dass sich durch Einwirkung von Triphenylcarbinbromür auf Natriumacetessigaether ein zwei-

[1] Monatshefte f. Chemie III, 626.
[2] Perkin Ber. XVII, 56.
[3] Annalen 227, 28.
[4] Ber. XVIII, 1737. Journ. Chem. Soc. 47, 822.
[5] Ann. 227, 112.

fach substituirter Acetessigaether bildet und zu den Versuchen von Emil Fischer und Hermann Koch,[1] welche durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf Natriumacetessigaether Phtalylacetessigaether erhielten. Wenn nun auch ein solcher Verlauf nach den erwähnten Analogiefällen wohl denkbar wäre, so kann ich andererseits die Rückbildung von Malonsäureaether nicht als einen Beweis für diese Auffassungsweise ansehen. Das Vorhandensein beträchtlicher Mengen von Malonsäureaether im Reactionsproduct ergiebt sich vielmehr mit Nothwendigkeit aus der von mir beim genaueren Studium der Reaction beobachteten gleichzeitigen Anwesenheit von grossen Quantitäten gebromter ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie Vinylbromid resp. gebromtem Propylen, welche aus dem angewandten Aethylenbromid und Propylenbromid unter Bromwasserstoffabspaltung entstehen, so dass bei weitem der grösste Theil des angewandten Natrium hierdurch in Bromnatrium übergeführt werden muss, unter Rückbildung von Malonsäureaether.

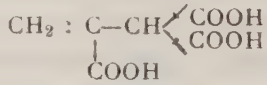
Sehr wichtig für die Beurtheilung der Constitution der Vinaconsäure erscheint mir jedoch der neuerdings von Perkin[2] mit Schärfe geführte Nachweis, dass der Aethylester der Vinaconsäure nicht die Fähigkeit besitzt, durch successive Einwirkung von Natriumaethylat und Benzylchlorid ein Wasserstoffatom gegen die Benzylgruppe auszutauschen.

Auch dieser Beweis hat nun in allerneuester Zeit durch die Versuche von Michael scheinbar seine Stichhaltigkeit eingebüsst. Michael[3] erhielt nämlich

---

[1] Ber. XVI, 651.
[2] Ber. XIX, 1049.
[3] Journ. pr. Ch. 35, 132.

durch Einwirkung von α-Bromakrylsäureaether auf Natriummalonsäureaether eine Säure, die nach seinen Angaben mit der von Conrad und Guthzeit[1] mittelst αβ-Dibrompropionsäureaether in ähnlicher Weise dargestellten Säure identisch ist und welcher, nach der von Michael beobachteten Bildungsweise, folgende Constitutionsformel zukommen sollte:



Der Ester dieser Säure enthält nun, wie Michael fand, ebensowenig wie der Ester der Vinaconsäure, ein durch eine Alkylgruppe austauschbares Wasserstoffatom. Man könnte daher geneigt sein, anzunehmen, dass eine in den Malonsäureaether eingeführte ungesättigte, vom Vinyl sich ableitende Gruppe, die Fähigkeit der Austauschbarkeit des zweiten Methylenwasserstoffatomes durch Natrium aufhebe, wenn auch eine solche Erscheinung bis dahin ohne jede Analogie wäre.

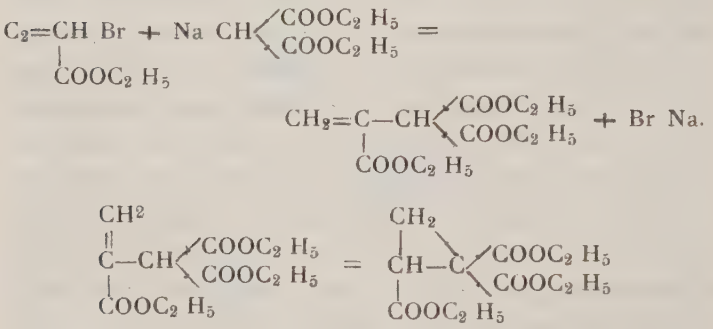
Eine grössere Beweiskraft dürfte jedoch den von mir mit Isobernsteinsäureaether ausgeführten Versuchen zukommen. Dieselben sprechen nun ebenfalls dafür, dass bei der Bildung der Vinaconsäure und ihrer Homologen, das im Natriummalonsäureaether noch vorhandene zweite durch Natrium substituirbare Wasserstoffatom betheiligt ist, indem bei Ersetzung desselben durch eine Methylgruppe keine mit der Vinaconsäure homologe Verbindung entsteht, sondern eine isomere Lactonsäure. Bei Auffassung der Vinaconsäure als ungesättigte Säure bliebe es unverständlich, warum bei Anwendung von Isobernsteinsäureaether aus dem zum

[1] Ber. XVII, 1185.

wenigsten in der ersten Phase der Reaction entstandenen, gebromten Ester, nicht wie im anderen Falle, unter Bromwasserstoffabspaltung die Bildung des Esters einer ungesättigten Säure stattfände; betrachtet man jedoch die Vinaconsäure als eine Trimethylenverbindung, so ist sofort ersichtlich, dass die Bildung eines homologen Esters aus der Isobernsteinsäure überhaupt ausgeschlossen erscheint. Die Bildung der α-Methyl-Butyrolactoncarbonsäure als Einwirkungsproduct von Aethylenbromid auf Natrium-Isobernsteinsäureaether ist daher wohl bis dahin das wichtigste Argument, welches sich gegen die Auffassung der Vinaconsäure und ihrer Homologen als ungesättigte Säuren anführen lässt.

Die Vinaconsäure wäre danach aufzufassen als Trimethylendicarbonsäure (1, 1), die homologe Methylvinaconsäure als Methyl-Trimethylendicarbonsäure (1, 2, 2). In der That lassen sich auch alle Metamorphosen der Vinaconsäure recht gut nach dieser Auffassungsweise erklären. Die verhältnissmässig geringe Widerstandsfähigkeit des Trimethylenringes gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelsäure würden in völligem Einklang stehen mit den Freund'schen Versuchen über das Trimethylen und auch die Bildung des Butyrolactons durch trockene Destillation der Vinaconsäure wäre, wenn einmal die leichte Auflösbarkeit des Trimethylenringes angenommen ist, nicht viel schwieriger zu verstehen, als bei Annahme der Vinylmalonsäureformel, indem im einen sowohl wie im andern Falle eine Umlagerung angenommen werden muss. Fassen wir die Vinaconsäure und ihre Homologen als Trimethylenverbindungen auf, so sind wir allerdings genöthigt, anzunehmen, dass der, durch Einwirkung von α-Bromakrylsäureaether auf Natriummalonsäureaether, anfangs sicher erhaltene Ester der ungesättigten

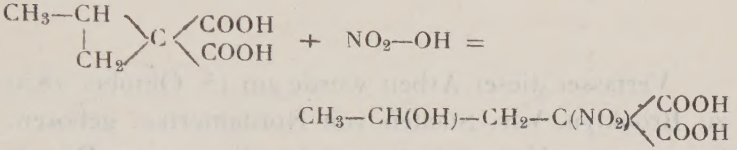
Säure eine Umlagerung erlitte in die entsprechende Trimethylenverbindung :



Das Fehlen eines durch Alkyle austauschbaren Wasserstoffatoms in dieser Verbindung sowohl wie im Vinaconsäureaether wäre alsdann natürlich leicht zu verstehen.

Auffällig ist das durchaus verschiedene Verhalten der Vinaconsäure und Methylvinaconsäure gegen kalte concentrirte Salpetersäure, indem erstere nach Art der disubstituirten Malonsäuren vollständig unangegriffen bleibt, während letztere sich wie eine monosubstituirte Säure verhält und, wenn auch erst nach kurzem Stehen, einen regelmässigen Strom von Kohlensäure entbindet, ohne jedoch die, bei der Allyl- und Diallyl-Malonsäure beobachtete, anfängliche, von Auftreten von Untersalpetersäure begleitete, heftige Reaction zu zeigen. Um dieses verschiedene Verhalten beider Säuren zu erklären, wäre man genöthigt, anzunehmen, dass bei der Vinaconsäure durch concentrirte Salpetersäure der Trimethylenring nicht gesprengt werde, während bei der Methylvinaconsäure Spaltung stattfinde, in ähnlicher Weise wie durch Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure

und Brom und vielleicht unter Bildung einer Nitro-Oxypropylmalonsäure, die dann unter Kohlensäureentwicklung zerfallen würde :



Eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit würde der Trimethylenring zeigen in der aus Vinaconsäure erhaltenen einbasischen Säure, indem deren Ester nach Perkins Angaben [1] selbst beim Erwärmen mit Brom nur sehr schwer angegriffen werden soll, während ich selbst fand, dass die Umwandlung der Säure in das isomere Lacton durch Kochen mit Schwefelsäure unter den gewöhnlichen Bedingungen nicht gelingt. Bei der homologen einbasischen Säure aus Methylvinaconsäure wäre auch in diesem Falle der Ring weniger beständig, indem sie, wie ich gezeigt habe, sich ziemlich leicht mit Brom vereinigt.

Ich betrachte die Frage nach der Constitution der Vinaconsäure durchaus noch nicht als eine abgeschlossene, glaube jedoch, dass wir durch die vorliegende Untersuchung ihrer Lösung wesentlich näher gerückt sind.

---

[1] Ber. XVIII, 1738.

Curriculum vitae.

Verfasser dieser Arbeit wurde am 15. Oktober 1859 zu Brooklyn, Ver. Staaten von Nordamerika, geboren. Seinen ersten Unterricht genoss derselbe in einer Privatschule zu Baltimore. Nach Uebersiedlung seines Vaters nach Wiesbaden besuchte er die untern Klassen des dortigen humanistischen Gymnasiums, um später in die Obertertia des Kön. Realgymnasiums einzutreten, welches er Ostern 1879 mit dem Zeugniss der Reife verliess. Zum Studium der Naturwissenschaften und speciell der Chemie bezog er in demselben Jahre die Universität Heidelberg und später (1882) die Universität Strassburg, welcher er bis Ostern 1886 als Studirender angehörte.

Seine Lehrer waren die Herrn Professoren Bunsen, Kopp, Quincke, Rosenbusch, Bernthsen, Kossmann und Knies in Heidelberg, Fittig, Kundt, Groth, Bücking, Benecke, Kohlrausch und Schultz in Strassburg.

Diesen, seinen verehrten Lehrern, spricht Verfasser hiermit öffentlich seinen besten Dank aus.